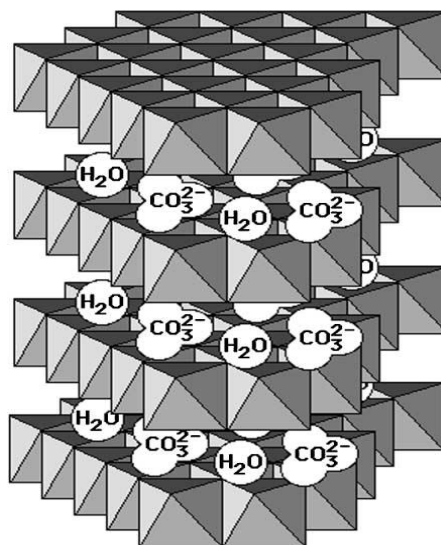




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Departamento de Engenharia Química



## **Estudo do uso de Hidrotalcites de Mg-Al como catalisadores heterogéneos para produção de biodiesel**

LISSA MARIA TAVARES GONÇALVES

(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre  
em Engenharia Química

Orientador (es):

Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes  
Professor Doutor João Carlos Moura Bordado

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Professor Doutor João Carlos Moura Bordado  
Professora Doutora Joana Neiva Correia  
Professora Doutora Ângela Martins Nunes  
Professor Engenheiro António Ferreira Pereira

Dezembro de 2009

## Agradecimentos

Desejo expressar o meu pessoal agradecimento aos meus orientadores, Professor Doutor João Fernando Pereira Gomes e professor Doutor João Carlos Moura Bordado pela orientação deste trabalho. O apoio e o interesse demonstrado, a todos os níveis, foram certamente fundamentais para a concretização deste trabalho.

Ao professor engenheiro Jaime Felipe Borges Puna um especial agradecimento pela orientação e apoio prestado durante a realização desta Tese.

Quero ainda agradecer:

À professora Doutora Celeste Serra, pela disponibilidade do laboratório para a realização de alguns ensaios.

À professora Doutora Alexandra Costa e ao professor Doutor José Prata, por facultar a realização de análises termogravimétricas no equipamento existente no laboratório de Química Orgânica.

À professora Doutora Joana Neiva Correia, pela disponibilidade dos equipamentos NIR e MIR para a realização de análises.

À professora Doutora Teresa Vieira pela disponibilidade dos equipamentos do Instituto Pedro Nunes.

À instituição Ajuda de Mãe pelo suporte oferecido que me permitiu maior dedicação na realização deste trabalho.

Aos engenheiros e funcionários do Laboratório de Tecnologia Química do departamento de engenharia química do ISEL.

Aos meus amigos e colegas em especial, Rosa, Maria José, Eurídice, Eloisa, Tomy, Carina, Joana, Arlinda, Máisa, Celso e Zemas que estiveram sempre à minha disposição ao longo deste percurso.

À minha família em especial, à minha mãe Laura, ao meu pai Dionísio, às minhas irmãs Jaisa e Ana Emília, ao meu companheiro José e ao meu filho Leonardo que têm sido o meu porto seguro em todas os momentos da minha vida.

A todos aqueles que directa ou indirectamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

MUITO OBRIGADA A TODOS.

## Resumo

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de baixo peso molecular é o principal processo utilizado na produção de biodiesel. Actualmente os processos industriais utilizam catalisadores homogéneos para acelerar a reacção. No entanto a utilização de catalisadores heterogéneos, no processo de transesterificação, tem sido sugerido por vários investigadores pois, são amigos do ambiente e podem ser regenerados e reutilizados portanto possibilitam a utilização de processos contínuos.

Neste contexto, a utilização de hidrotalcites Mg-Al, como catalisadores heterogéneos para produção de biodiesel foi investigada neste trabalho experimental.

As hidrotalcites com diferentes razões molares Mg/Al (Mg/Al=1, 2, 3 e 4) foram preparadas pelo método de co-precipitação. As diversas matrizes catalíticas obtidas, calcinadas a diferentes temperaturas, foram caracterizadas por difracção de raios X (DRX), análise térmica (TG-DSC), espectroscopia de infravermelhos (MIR), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e isotérmicas de adsorção com azoto (BET).

Estes catalisadores foram testados na metanólise de óleos vegetais para produzir biodiesel. As hidrotalcites Mg/Al=2, HT2A e HT2B (preparada com metade da quantidade de NaOH) calcinadas a 507 °C e 700 °C, respectivamente, foram as que apresentaram melhores resultados ao catalisar a reacção com um rendimento em éster superior a 97%, utilizando 2.5% da massa de catalisador, em relação à massa do óleo, razão molar metanol/óleo igual a 12, temperatura reaccional de 65 °C durante 4h. Foi também investigada a reutilização do catalisador e o efeito da temperatura de calcinação. Constatou-se que o catalisador hidrotalcite HT2B apresentou melhor comportamento catalítico pois permitiu catalisar a reacção de transesterificação até três ciclos reaccionais, convertendo em ésteres 97%, 92% e 34% no primeiro, segundo e terceiro ciclos reaccionais, respectivamente.

A análise de, algumas propriedades do biodiesel obtido como, o índice de acidez, a viscosidade e o índice de iodo mostraram que os resultados obtidos estão dentro dos valores limite recomendados pela norma EN 14214.

Em anexo apresenta-se uma comunicação à First International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, 2010.

**Palavras-chave:** transesterificação, hidrotalcite, biodiesel, catálise heterogênea.

## **Abstract**

The transesterification of vegetable oils or animal fats with an alcohol of low molecular weight is the main process used to produce biodiesel. Today's industrial processes use homogeneous catalysts to accelerate the reaction. However the use of heterogeneous catalysts in the transesterification process, it has been suggested by many researchers because they are environmentally friendly and can be regenerated and reused thus enable the use of continuous processes.

In this context, the use of Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous catalysts for biodiesel production was investigated in this experimental work.

The hydrotalcites with different molar ratios of Mg / Al (Mg / Al = 1, 2, 3 and 4) were prepared by co-precipitation method. The various catalytic matrices obtained, calcined at different temperatures were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG-DSC), infrared spectroscopy (MIR), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption isotherms (BET).

These catalysts were tested in the methanolysis of vegetable oils to produce biodiesel. The hydrotalcite Mg / Al = 2, HT2A and HT2B (made with half the amount of NaOH) calcined at 507 ° C and 700 ° C, respectively, showed the best results to catalyze the reaction with a yield of ester over 97% using 2.5% of the mass of catalyst on the mass of oil, molar ratio methanol / oil equal to 12, reaction temperature of 65 ° C for 4h. Was also investigated the reuse of the catalyst and the effect of calcination temperature. It was found that the hydrotalcite catalyst showed better catalytic behavior HT2B it allowed to catalyze the transesterification reaction by three cycles of reaction chambers, converting esters in 97%, 92% and 34% in the first, second and third cycles' reaction chambers, respectively.

The analysis of some produced biodiesel properties, such, the acidity index, cinematic viscosity and iodine value showed that these results were within the limits recommended by the standard EN 14214.

**Keywords:** transesterification, hydrotalcite, biodiesel, heterogeneous catalysis.

## Índice

Agradecimentos .....	ii
Resumo .....	iii
Abstract .....	iv
Lista de tabelas .....	viii
Lista de figuras .....	ix
Lista de abreviaturas .....	xi
1 Introdução .....	3
1.1 Enquadramento energético e ambiental .....	4
1.2 Revisão bibliográfica .....	8
1.2.1 Biocombustíveis .....	8
1.2.2 Biodiesel .....	9
1.2.3 Propriedades e características básicas do biodiesel .....	11
1.2.4 Utilização de biodiesel no mundo .....	13
1.2.5 Produção de biodiesel .....	15
1.2.6 Reacção de transesterificação .....	29
1.2.7 Hidrotalcites .....	40
1.2.8 Purificação de biodiesel .....	48
1.2.9 Biocombustíveis de segunda geração .....	49
2 Trabalho experimental .....	53
2.1 Preparação dos catalisadores .....	53
2.2 Caracterização dos catalisadores .....	55
2.2.1 Termogravimetria- Calorimetria diferencial de varrimento, TG-DSC .....	55
2.2.2 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) .....	56
2.2.3 Microscopia electrónica de varrimento (SEM) .....	56
2.2.4 Difracção de Raios X .....	56
2.2.5 Determinação da área específica pelo método BET .....	57
2.3 Produção de biodiesel .....	57
2.3.1 Pré tratamento do óleo de soja cru .....	57
2.3.2 Síntese - Reacção de transesterificação .....	59
2.3.3 Purificação de biodiesel .....	61
2.4 Caracterização analítica de biodiesel .....	62

2.4.1	Teor em FAME e massa volúmica a 15 °C .....	62
2.4.2	Índice de acidez .....	62
2.4.3	Índice de iodo .....	63
2.4.4	Viscosidade cinemática .....	64
2.4.5	Determinação do teor de metais .....	65
3	Resultados e discussão.....	67
3.1	Caracterização dos catalisadores.....	67
3.1.1	Termogravimetria- calorimetria diferencial de varrimento (TG-DSC).....	67
3.1.2	Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) .....	71
3.1.3	Microscopia electrónica de varrimento (SEM) .....	73
3.1.4	Difracção de Raios X .....	74
3.1.1	Determinação da área específica pelo método BET .....	77
3.2	Estudo da actividade catalítica.....	78
3.2.1	Escolha do sistema catalítico .....	79
3.2.2	Influência da temperatura de calcinação do catalisador .....	80
3.2.3	Influência do tipo de matéria-prima .....	81
3.2.4	Influência da razão molar metanol/óleo e massa de catalisador .....	82
3.2.5	Estabilidade do catalisador .....	83
3.3	Caracterização analítica do biodiesel.....	85
3.3.1	Rendimento em éster.....	86
3.3.2	Massa volúmica a 15 °C.....	88
3.3.3	Índice de iodo .....	88
3.3.4	Índice de acidez .....	88
3.3.5	Metais sódio + potássio e magnésio + cálcio.....	88
3.3.6	Viscosidade cinemática .....	89
4	Conclusões e perspectivas de trabalho futuro.....	90
	ANEXOS .....	98

## Lista de tabelas

Tabela 1.1- Regulamentação para a qualidade do biodiesel.....	11
Tabela 1.2- Vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como combustível em relação ao diesel mineral. ....	13
Tabela 1.3- Evolução da produção mundial de óleos vegetais .....	19
Tabela 1.4 Composição em ácidos gordos de várias matérias-primas usadas na produção de biodiesel. ....	19
Tabela 1.5- Operações unitárias geralmente utilizadas na preparação de catalisadores. ....	24
Tabela 1.6- Comparação entre diferentes tecnologias de produção de biodiesel.....	38
Tabela 1.7- Alguns catalisadores heterogêneos utilizados, condições experimentais e respectivos resultados reportados em literatura, para a produção de biodiesel .....	39
Tabela 1.8- Algumas espécies de aniões interlamelares. ....	43
Tabela 2.1- Massa, em gramas, de reagentes utilizados na preparação das soluções aquosas para a síntese das hidrotalcites com diferentes razões molares Mg/Al.....	54
Tabela 3.1- Dados termogravimétricos das amostras dos catalisadores HT2A e HT2B.....	70
Tabela 3.2- Área específica BET, volume e diâmetro médio de poros.....	78
Tabela 3.3- Perda de massa do catalisador ao longo dos ciclos reacionais em que massa i cat. e massa f cat. é a massa inicial e final do catalisador respectivamente.....	84
Tabela 3.4 Caracterização do biodiesel obtido com diferentes matérias-primas e com diferentes temperaturas de calcinação dos catalisadores HT2A e HT2B. ....	86
Tabela 3.5- Caracterização do biodiesel obtido com diferentes razões molares metanol/óleo e massa de catalisador. ....	86
Tabela A.1.1 Resultados obtidos em % FAME e massa volúmica com diferentes tipos de catalisadores calcinados a diferentes temperaturas $T_C$ . ....	98
Tabela A.1.2- Quantidades dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores A (nas proporções estequiométricas) e B ( com um excesso de 20% de nitrato de zinco). ....	98



## Lista de figuras

Figura 1.1 Evolução do consumo mundial da energia primária.....	4
Figura 1.2- Consumo mundial de energia primária em 2006 .....	5
Figura 1.3- Evolução dos preços internacionais do petróleo. ....	5
Figura 1.4- Utilização de energias renováveis no mundo. ....	6
Figura 1.5- Emissões de alguns componentes provenientes da queima do biodiesel puro e com diferentes percentagens de mistura ao diesel convencional. ....	10
Figura 1.6- Evolução da produção do biodiesel na União Europeia (1998-2006). ....	14
Figura 1.7- Alguns óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel. ....	17
Figura 1.8- Óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel.....	18
Figura 1.9- Estrutura de ácidos gordos, palmítico (saturado), oleico (monoinsaturado) e linolénico (poliinsaturado).....	20
Figura 1.10- Gráfico de ATG (vermelho) e a sua derivada DTG (azul). ....	28
Figura 1.11- Equação geral da reacção de transesterificação, $R^1, R^2$ são grupos alquila. ....	29
Figura 1.12- Equação geral de transesterificação de um triglicérido com metanol, $R^1, R^2, R^3$ são cadeias carbonadas de ácidos gordos.....	30
Figura 1.13- Mecanismo geral da reacção de transesterificação de um triglicérido, $R^1$ , grupo alquila. ....	30
Figura 1.14- Passos da reacção na presença de um catalisador básico, $R^1, R^2, R^3$ são cadeias carbonadas de ácidos gordos. ....	31
Figura 1.15- Passos da reacção de transesterificação catalisada por ácido, $R^1, R^2, R^3$ são cadeias carbonadas de ácidos gordos .....	32
Figura 1.16- Reacção da hidrólise. ....	34
Figura 1.17- Reacção de saponificação.....	34
Figura 1.18- Representação esquemática da estrutura das argilas aniónicas, em que <b>a</b> representa a distância entre dois cationes metálicos, <b>c</b> varia de acordo com o tamanho do anião e o grau de hidratação e <b>d</b> a distância interlamelar. ....	41
Figura 1.19- Representação esquemática da estrutura do tipo da hidrotalcite. ....	42
Figura 1.20- Decomposição térmica dos HDLs $Mg/Al-CO_3$ , (Reichle, 1986).....	45
Figura 1.21-Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície. ....	46
Figura 1.22- Representação da propriedade “efeito de memória”. ....	47
Figura 1.23- Comparação das diferentes vias de produção de biocombustíveis. ....	51
Figura 2.1- Representação esquemática de preparação do catalisador pelo método de co-precipitação. ....	53
Figura 2.2 Hidrotalcite: a) após secagem e b) após uma calcinação .....	55
Figura 2.3- Diagrama do processo de pré tratamento do óleo cru. ....	58
Figura 2.4- Óleo desgomado (a) e óleo durante a neutralização (b). ....	58

Figura 2.5 Óleo após neutralização. ....	59
Figura 2.6 Mistura reaccional após separação das fases, biodiesel e glicerina. ....	60
Figura 2.7 Decantação após uma das lavagens com água. ....	61
Figura 3.1- Curvas TG-DSC do catalisador HT2A sem calcinação. ....	67
Figura 3.2- Curvas TG-DSC do catalisador HT2A calcinado a 507°C. ....	68
Figura 3.3- Curvas TG-DSC do catalisador HT2A calcinado a 900°C. ....	68
Figura 3.4- Curvas TG-DSC do catalisador HT2B sem calcinação. ....	69
Figura 3.5- Curvas TG-DCS do catalisador HT2B calcinado a 507 °C. ....	69
Figura 3.6- Curva TG-DSC da hidrotalcite HT2B calcinada a 700 °C. ....	69
Figura 3.7- Espectro FTIR da hidrotalcite HT2A sem calcinação (HT2A-0) e calcinada a 507 °C (HT2A-507). ....	71
Figura 3.8- Espectros MIIR de HT2B calcinado a 700°C para amostra fresca e após o primeiro e segundo ciclos reacionais. ....	72
Figura 3.9- Micrografias SEM do catalisador HT2A calcinado a 507 °C. a) antes da reacção, b) após 2º ciclo reaccional. ....	73
Figura 3.10- Micrografias de HT2B calcinada a 700 °C. a) antes da reacção; b) após o 1º ciclo reaccional; c) após 2º ciclo reaccional. ....	73
Figura 3.11- Difractogramas de raios X do catalisador HT2A calcinado 507°C. a) antes da reacção, b) após segundo ciclo reaccional. ....	75
Figura 3.12- Difractogramas de raios X da HT2B calcinada a 700 °C antes e após cada ciclo reaccional. a) antes da reacção, b) após o 1º ciclo reaccional e c) após o 2º ciclo reaccional. ....	76
Figura 3.13- Isotérmicas de adsorção de hidrotalcite HT2A calcinado a 507 °C. ....	77
Figura 3.14- Isotérmicas de adsorção da hidrotalcite HT2B calcinada a 700°C. ....	77
Figura 3.15 Percentagem de FAME e massa volúmica obtidos para diferentes catalisadores calcinados a 507 °C. ....	80
Figura 3.16 Efeito da variação da temperatura de calcinação da hidrotalcite de MgAl 2:1. ....	81
Figura 3.17- Influência do tipo de matéria-prima. ....	82
Figura 3.18 Influência da variação da razão molar metanol e massa do catalisador. ....	83
Figura 3.19- Estabilidade do catalisador HT2B, calcinado a 700°C, ....	85
Figura 3.20- Espectro NIR do biodiesel obtido com o catalisador Hidrotalcite Mg/Al=2 calcinado a 507 °C com óleo de soja refinado. ....	87

## Lista de abreviaturas

ASTM - American Society of Testing Materials

ATG - Análise termogravimétrica

B100 - biodiesel puro

B20 - mistura de diesel com 20% de biodiesel

B5 - mistura de diesel com 5% de biodiesel

BET - Brunauer, Emmett e Teller

DGEG - direcção geral de energia e geologia

DRX - Difracção de raios X

DSC - calorimetria diferencia de varrimento

EN - Norma Europeia

FAME - Esteres metílicos de ácidos gordos

FFA - Ácidos gordos livres

FTIR - Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier

ha - Hectare

HDL - Hidróxidos duplos laminares

HT - Hidrotalcite

Ia - Índice de acidez

Ii - Índice de iodo

MIR – espectroscopia de infravermelho médio

NIR – espectroscopia de infravermelho próximo

SEM - microscopia electrónica de varrimento

T - Temperatura

Tc - Temperatura de calcinação



## 1 Introdução

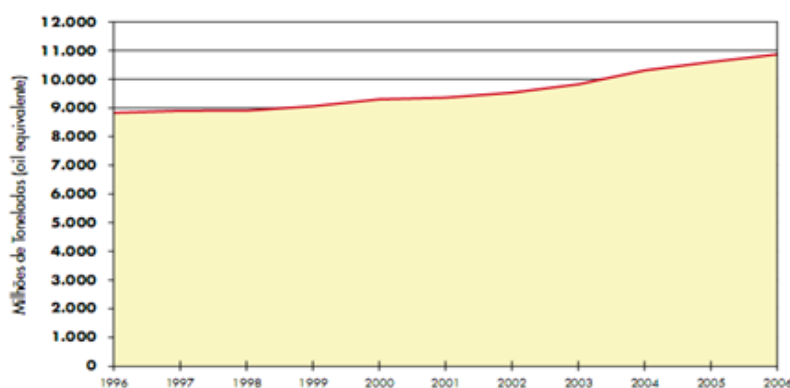


**“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo... O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas, com o tempo, irão tornar-se tão importantes quanto o petróleo e o carvão são actualmente.”**

**Rudolf Diesel, 1912.**

## 1.1 Enquadramento energético e ambiental

Em 1895, o Dr. Rudolf Diesel desenvolveu o motor diesel com o objectivo de o poder accionar com vários tipos de óleos vegetais. Após a sua morte, a indústria de petróleo desenvolveu um tipo de óleo denominado de «óleo Diesel» que foi largamente utilizado devido ao seu preço atractivo em relação aos outros combustíveis. A abundância do petróleo, associado ao baixo custo dos seus derivados, fez com que a teoria do uso de óleos vegetais fosse esquecido e rapidamente ultrapassada pelo uso de óleo diesel, derivado de petróleo. Na altura, os aspectos ambientais que hoje privilegiam os combustíveis renováveis não foram considerados importantes.

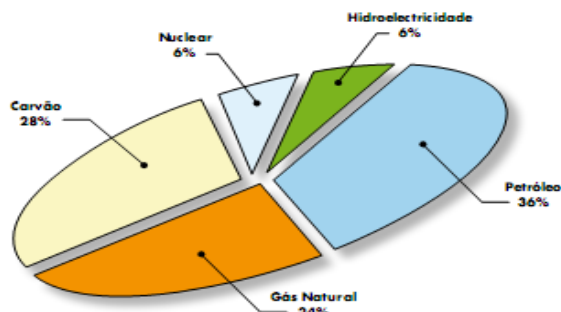


**Figura 1.1** Evolução do consumo mundial da energia primária.

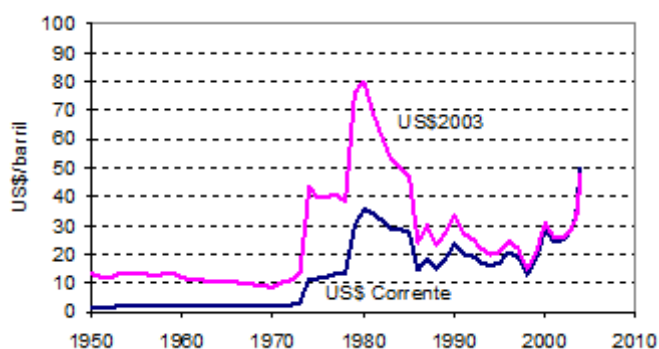
O consumo mundial de energia primária cresceu muito entre 1996 e 2006, em resultado do bom desempenho da economia mundial (figura 1.1). Conforme se representa na figura 1.2, o petróleo e o gás natural apresentam o maior peso relativo não sendo, por isso, de estranhar que o conflito do Iraque e toda a sua envolvente geopolítica tenha trazido, mais uma vez, a questão da dependência desses produtos (folha de opinião, Apetro, 2007).

O aumento do consumo de combustíveis fósseis contribui para uma oscilação constante do preço do petróleo para além disso, provoca importantes impactes ambientais, nomeadamente as alterações climáticas, poluição do ar, água e solo, o esgotamento dos recursos naturais não renováveis e consequentemente a qualidade de vida das populações. Por este motivo houve necessidade de encontrar novas

alternativas em termos de energia no mundo. A figura 1.3 mostra a evolução do preço do petróleo desde 1950 até à actualidade.



**Figura 1.2-** Consumo mundial de energia primária em 2006 (folha de opinião, Apetro, 2007).



**Figura 1.3-** Evolução dos preços internacionais do petróleo (adaptado de economia e energia 2005).

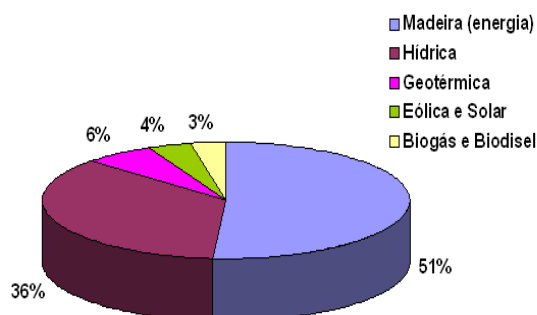
Portugal importa, actualmente, para o consumo cerca de 85 % da energia de origem fóssil (petróleo, carvão e gás natural), com as consequentes implicações ao nível estratégico e do desenvolvimento económico nacional sobre a competitividade das empresas. Contudo dispõe de vastos recursos energéticos renováveis e de tecnologias de utilização destas energias renováveis, que podem ser essenciais para suportar qualquer crise energética que venha a acontecer no futuro. Para isso será necessário, a curto prazo, ultrapassar algumas barreiras não técnicas, designadamente, a falta de investimento, o pouco conhecimento dos benefícios económicos e ambientais das energias renováveis por parte do grande público e dos

decisores e a falta de informação credível sobre o mercado destas tecnologias energéticas.

O protocolo de Quioto é um dos mais importantes instrumentos na luta contra as alterações climáticas. Integra o compromisso, assumido pela maioria dos países industrializados, de reduzirem em 5%, em média, as suas emissões de determinados gases com efeito de estufa, responsáveis pelo aquecimento planetário em relação aos níveis de 1990, durante o período 2008-2012 (Europa, 2009).

Neste contexto, a diminuição de consumos, o aumento da eficiência energética e a utilização de fontes renováveis surgem como soluções urgentes para a resolução de um problema que apresenta de facto uma grande complexidade.

As energias renováveis são consideradas como alternativas, à forma tradicional, tanto pela sua disponibilidade como pelo menor impacto ambiental causado. São fontes de energia que se regeneram de uma forma cíclica numa escala de tempo reduzida e podem derivar directa (solar térmico, solar fotovoltaico e solar passivo) ou indirectamente do sol (eólica, hídrica e energia da biomassa), ou de outros mecanismos naturais (geotérmica e energia das ondas e marés). Além de contribuírem como solução, em grande parte, para a dependência de combustíveis fósseis, apresentam também inúmeras vantagens em relação à utilização dos produtos petrolíferos (DGEG, 2009). A figura 1.4 mostra a distribuição da utilização das energias renováveis a nível internacional.



**Figura 1.4-** Utilização de energias renováveis no mundo.

A biomassa é uma das fontes de energia renováveis que mais facilmente pode ser captada e integrada nos sistemas de abastecimento de energia. Do ponto de vista da geração de energia, o termo biomassa abrange os derivados recentes de organismos



utilizados como combustíveis ou para a sua produção. Do ponto de vista da ecologia, biomassa é a quantidade total de matéria existente num ecossistema ou numa população animal ou vegetal. Esta fonte de energia renovável pode assumir várias formas:

- Biomassa sólida (produtos e resíduos da agricultura, das florestas e a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos);
- Biocombustível gasoso (o biogás que pode ter origem em efluentes agropecuários/industriais e lamas das estações de tratamento dos efluentes domésticos e aterros sanitários);
- Biocombustíveis líquidos (principalmente biodiesel e bioetanol, obtidos a partir de óleos e da fermentação de resíduos naturais).

A queima de biomassa é menos poluente do que outras formas de energia porque apesar de provocar a libertação de dióxido de carbono para a atmosfera, como este composto havia sido previamente absorvido pelas plantas que deram origem ao combustível, o balanço de emissões de CO<sub>2</sub> é considerado como nulo (DGEG, 2009).

## 1.2 Revisão bibliográfica

### 1.2.1 Biocombustíveis

São considerados biocombustíveis as substâncias combustíveis produzidas a partir da biomassa e neles se incluem o biodiesel (monoalquil éster de ácidos gordos – FAME), o bioálcool (etanol), o biogás (mistura de metano e CO<sub>2</sub>) e alguns bioéteres.

As alterações climáticas, o aumento do preço do petróleo e a segurança do abastecimento energético conduziram ao crescente interesse sobre o potencial de utilização dos biocombustíveis como substitutos dos carburantes derivados do petróleo (OE, 2007).

O sector dos transportes rodoviários, a nível mundial, é 98% dependente do petróleo. Na União Europeia (EU) este sector é responsável por mais de 20% das emissões totais de CO<sub>2</sub> sendo mais de 50% dessas emissões devidas ao transporte rodoviário particular que, desde 1999, aumentou 22% (DGEG, 2009).

No final do século XIX, os óleos vegetais foram testados em motores de ignição por compressão e produziram resultados satisfatórios. Mas também foi constatado que, algumas propriedades físicas, principalmente a elevada viscosidade e a baixa volatilidade de óleos vegetais podem provocar alguns problemas como por exemplo originar uma combustão incompleta, limitando assim a aplicação directa dos mesmos nos motores. Assim, para ultrapassar estes problemas, diferentes alternativas têm sido consideradas, como a diluição, microemulsão, pirólise e transesterificação (Canakci *et al.*, 2001 e Dorado *et al.*, 2002).

A **diluição** consiste na mistura de diesel com óleos vegetais em diferentes proporções. Adans *et al* (1983) e Ma e Hanna (1999) testaram com sucesso misturas contendo 80% (v/v) de diesel e 20% óleo de soja e também na proporção 1:2 óleo de soja: diesel.

A **microemulsão** é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de um fluido com microestruturas opticamente isotrópicas com dimensões entre 1-150 nm. É formada espontaneamente através da mistura de dois líquidos imiscíveis e uma substância anfílica, composto com carácter hidrofílico e lipofílico, que permite a formação de uma mistura homogénea (Schwab, 1987). De acordo com Hanna (2004), é comum o uso de surfactante na estabilização de misturas de etanol e diesel. Neste

estudo utilizou biodiesel (éster metílico de óleo de soja) como uma substância anfílica para estabilizar emulsões de etanol e diesel.

A **pirólise** consiste na conversão de uma substância em outra por meio de aquecimento, com ou sem catalisador (Sonntag, 1979 e Ma e Hanna, 1999). Os principais produtos obtidos pela pirólise dos óleos vegetais são alcanos e alcenos (cerca de 60% m/m) e ácidos carboxílicos (9,6-16,1% m/m). A pirólise do óleo de canola, processada entre 500 °C e 850°C na presença de azoto produziu uma mistura de esteres metílicos (Billaud, 1995). A conversão em éster aumenta com a temperatura de pirólise. A utilização de temperaturas entre 500–850 °C, tempo de residência de 320 minutos e constante de diluição da matéria-prima de 13 moles azoto/mol de óleo, favorece a formação de ésteres, oleofinas e parafinas, dificultando a formação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio (Ma e Hanna, 1999).

A **transesterificação** é o método que tem apresentado como a melhor opção sendo que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção do biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel. (Ma *et al.*, 1999 e Canakci *et al.*, 2001) Os detalhes do processo de transesterificação e produção de biodiesel são desenvolvidos mais à frente.

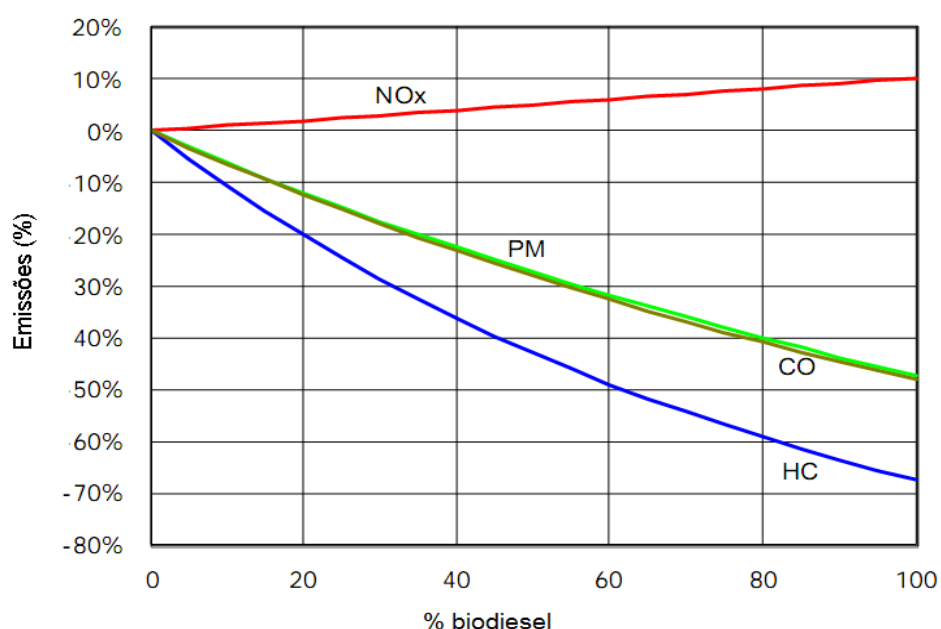
### 1.2.2 Biodiesel

Biodiesel é um combustível constituído pela mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizado como combustível puro, designado de B100, ou misturado ao óleo diesel. Foi adoptada mundialmente uma nomenclatura para identificar a concentração do biodiesel na mistura. O biodiesel é designado por BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel na mistura. Por exemplo, B20 correspondente a uma mistura que contem 20% em volume de biodiesel e 80% de óleo diesel. A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem sido feita em quatro níveis de concentração:

- Puro (B100)
- Misturas (B20 – B30)
- Aditivo (B5)
- Aditivo de lubricidade (B2)

Como provém da biomassa, o biodiesel é considerado como um combustível de queima “limpa” e pode ser utilizado para alimentar motores. O biodiesel apresenta excelentes propriedades lubrificantes o que possibilita a sua utilização nos motores a diesel com pequenas ou até mesmo nenhuma modificações. É um combustível não tóxico, biodegradável e essencialmente isento de enxofre reduzindo assim as emissões de  $\text{SO}_2$ , CO, hidrocarbonetos não queimados e partículas sólidas (Knothe, 2001 e Formo, 1954).

Na figura 1.5 apresentam-se as emissões de poluentes para misturas com diferentes teores em biodiesel, representando-se as médias de alguns componentes emitidos provenientes da queima do biodiesel puro e com diferentes percentagens de mistura ao diesel mineral.



**Figura 1.5-** Emissões de alguns componentes provenientes da queima do biodiesel puro e com diferentes percentagens de mistura ao diesel convencional (Draft Technical Report, EPA420, 2002).

Analisando a figura 1.5, verifica-se que o  $\text{NO}_x$  é o único componente que sofre um ligeiro acréscimo nos valores de emissões enquanto os restantes sofrem importantes reduções mesmo para misturas do tipo B20 (Formo, 1954). No entanto, resultados recentes mostram que é possível reduzir significativamente (35% a 85%) as emissões de  $\text{NO}_x$ , bem como a opacidade dos fumos, injectando em simultâneo biodiesel e etanol.

### 1.2.3 Propriedades e características básicas do biodiesel

Como o biodiesel é normalmente produzido a partir de óleos vegetais de diferentes origens e por isso diferentes qualidades, tornou-se necessário publicar uma regulamentação para a sua qualidade (Meher *et al.*, 2006).

Na Europa a normalização dos padrões para o biodiesel é estabelecida pelas Normas EN 14214, enquanto que nos Estados Unidos a normalização provém das Normas ASTM D-6751. As normas europeias e americanas determinam valores para as propriedades e características do biodiesel e os respectivos métodos para efectuar essas determinações. A tabela 1.2 apresenta as propriedades básicas que regulamentam a qualidade do biodiesel.

**Tabela 1.1-** Regulamentação para a qualidade do biodiesel (NP EN 14214:2009).

Propriedades	Unidade	Limites	
		Mínimo	Máximo
Teor em éster	% (m/m)	96,5	-
Massa volúmica a 15 °C	g/ml	0,86	0,9
Viscosidade a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0
Ponto de inflamação	°C	120	-
Teor em enxofre	mg/kg	-	10,0
Resíduo carbonoso	%(m/m)	-	0,3
Número de cetano		51	-
Cinzas sulfatadas	%(m/m)	-	0,0
Teor em água	%(m/m)	-	0,1
Contaminação total	mg/kg	-	24,0
Corrosão do cobre (3h a 50°C)	C classificação	Classe 1	
Estabilidade oxidativa, 110°C	horas	6	-
Índice de acidez	mg KOH/kg	-	0,50
Índice de iodo	g iodo/100g	-	120,0
Metil éster do ácido linoleico	% (m/m)	-	12,0
Metil éster polinsaturados	% (m/m)	-	1,0
Metanol	% (m/m)	-	0,20
Monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80
Diglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Triglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Glicerina livre	% (m/m)	-	0,02
Glicerina total	% (m/m)	-	0,25
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0
Fósforo	mg/kg	-	10,0

Apesar da composição química do biodiesel depender da sua constituição, nomeadamente do comprimento e do grau de saturação dos ácidos gordos e do álcool utilizado na sua produção, as suas características físicas e químicas são semelhantes entre si e estão próximas das do combustível diesel mineral tornando assim, num forte candidato para substituir este mesmo diesel mineral.

A conversão dos triglicerídeos em metil ou etil ésteres por transesterificação reduz, um terço do seu peso molecular e a viscosidade num factor de aproximadamente oito. A viscosidade do biodiesel é próxima do diesel mineral. Os esteres de óleos vegetais têm 10-11% em peso de oxigénio o que pode estimular a combustão de hidrocarbonetos no motor diesel. O biodiesel possui um elevado número de cetano e ponto de inflamação mas, o poder calorífico é cerca de 10% (em função do peso) inferior ao diesel mineral por causa da presença substancial de oxigénio no combustível. Os esteres têm ponto de turvação e de fluidez 15-25 °C superior ao diesel mineral. (Agarwal, 2007)

Avaliando as propriedades do biodiesel no desempenho do motor este, apesar de ter um poder calorífico inferior, tem elevada massa específica em relação ao diesel mineral logo, o impacto global é aproximadamente 5% (em termos de quantidade de energia por unidade de volume) menor. A eficiência térmica do funcionamento do motor a biodiesel é geralmente melhor que a do motor a diesel mineral.

Do ponto de vista ambiental, o biodiesel apresenta inúmeras vantagens face ao diesel mineral contribuindo para que seja encarado como uma boa alternativa. Na tabela 1.2 resumem-se as vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como combustível em comparação com a utilização do diesel mineral, tendo em conta os aspectos ambientais, operacionais e económicos.

**Tabela 1.2-** Vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como combustível em relação ao diesel mineral (Felizardo, 2003).

Parâmetros	Vantagens	Desvantagens
<b>Ambientais</b>	Diminuição das emissões de gases de efeito de estufa	Aumento das emissões NO <sub>x</sub>
	Menos emissões de SO <sub>2</sub> e de partículas	
	Redução da emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em cerca de 50%	Riscos de poluição das águas por pesticidas e do solo por nitratos
	Redução das emissões de CO <sub>2</sub>	
	Menor poluição dos oceanos devido à extracção e transporte de petróleo	
	Maior biodegradabilidade	
<b>Operacionais</b>	Pode ser utilizado directamente em motores diesel de injeção directa	A baixa temperaturas pode ocorrer o espessamento/congelamento do biodiesel.
	Desempenho e durabilidade do motor equivalente	
	Não é inflamável nem tóxico	Corrosão de componentes de borracha e entupimento de filtros (no início de funcionamento a biodiesel por dissolução de coque existente no motor)
	Mais seguro por possuir um ponto de inflamação mais elevado	
	Melhores qualidades lubrificantes	
	A possibilidade de utilizar os mesmos postos de abastecimento	Degradação em armazenamento por longos períodos de tempo
<b>Económicos</b>	Utilização de uma grande variedade de matérias-primas, tais como óleos puros, óleos alimentares usados e produtos excedentes de outras indústrias (como gorduras animais)	Baixa competitividade face aos elevados custos de produção caso não haja incentivos fiscais
		Consumo de recursos (fertilizantes, combustível) e dependência da disponibilidade e variações no mercado de óleos vegetais

#### 1.2.4 Utilização de biodiesel no mundo

Os biocombustíveis têm vindo a ser testados em várias partes do mundo. Países como Argentina, Estados Unidos, Malásia, Alemanha, França e Itália já produzem biodiesel comercialmente, estimulando assim o desenvolvimento do processo à escala industrial. (Adams *et al.*, 1983)

No início dos anos 90, começou a verificar-se o processo de industrialização do biodiesel. Mesmo tendo sido desenvolvido, inicialmente, no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala é a Europa. (Adams *et al.*, 1983)

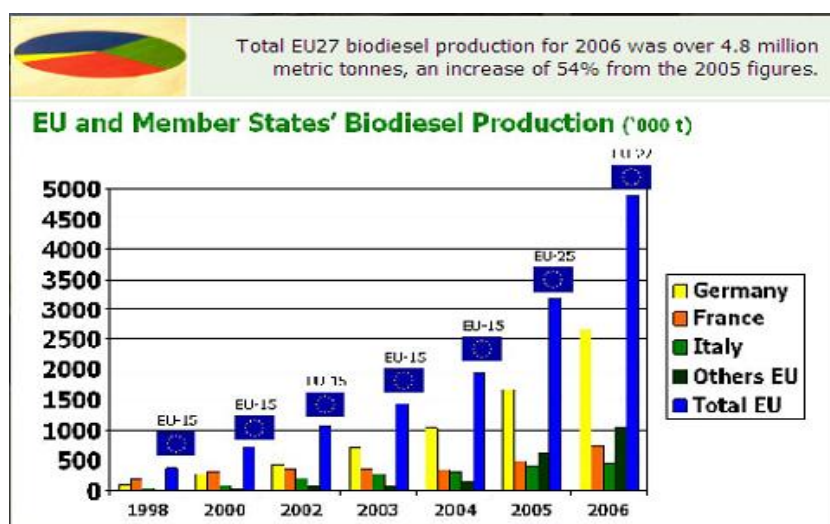
Nos Estados Unidos a grande motivação para o uso do biodiesel é a qualidade do meio ambiente. Os americanos preparam, com muita seriedade o uso deste combustível especialmente nas grandes cidades. A capacidade de produção estimada

é de 210 a 280 milhões de litros por ano. A percentagem que tem sido considerada como mais adequada para a mistura no diesel de mineral é a de 20% de biodiesel.

A União Europeia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção o que corresponde a 90% da produção mundial. Os governos garantem incentivos fiscais aos produtores, para além de promover leis específicas para o produto final, visando a melhoria das condições ambientais, através da utilização de fontes de energia limpas. A tributação dos combustíveis derivados de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do Biodiesel no mercado. A figura 1.6 mostra a evolução da produção de biodiesel na União Europeia.

A Alemanha apresenta como o maior produtor e consumidor europeu de biodiesel, com uma capacidade de produção de cerca de 2,7 milhão de toneladas por ano. A França segue com uma capacidade de produção de cerca de 750 mil toneladas por ano. Actualmente, os autocarros urbanos franceses consomem uma mistura contendo até 30% de biodiesel.

Vários outros países têm demonstrado interesse no biodiesel, seja para produzir, comprar e consumir. O Japão, por exemplo, tem demonstrado interesse em importar biodiesel. Alguns países europeus, onde se incluem os países do norte e do leste, além da Espanha e da Itália, mostraram interesse não só em produzir, mas também em importar biodiesel.



**Figura 1.6-** Evolução da produção do biodiesel na União Europeia (1998-2006). Fonte: <http://www.ebb-eu.org/>



Refira-se que em Portugal são produzidas cerca de 140 mil toneladas de biodiesel, repartidas essencialmente entre as empresas Torrejana e Iberol. Estima-se que dentro de quatro anos, o país irá precisar de produzir 300 mil toneladas para satisfazer as necessidades energéticas (economia e energia, 2004).

A directiva comunitária sobre os biocombustíveis estabelecia que cada Estado membro da União Europeia deve assegurar que, até 31 de Dezembro de 2005, toda a gasolina e gasóleo utilizados nos transportes públicos incorpore dois por cento de biocombustível. Essa percentagem deverá atingir os 5,75 por cento em 2010, sendo objectivo da Comissão Europeia não só reduzir a emissão de gases poluentes, tendo em vista o cumprimento do Protocolo de Quioto, mas também reduzir a dependência do sector dos transportes em relação ao petróleo. O impacto positivo desta medida a nível ambiental é expressivo, permitindo a redução de emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em cerca de 400 mil toneladas por ano (Santos, 2007).

A implementação da distribuição de gasóleos com incorporação de Biodiesel representa uma redução de 15 a 20 por cento nas importações portuguesas no que se refere a gasóleo, contribuindo simultaneamente para a diversificação das fontes energéticas e para a redução da dependência energética.

### **1.2.5 Produção de biodiesel**

O biodiesel é normalmente produzido através da reacção de transesterificação entre um éster de um ácido gordo e um álcool. Esta reacção ocorre geralmente por via catalítica visto que por via não catalítica demora demasiado tempo. Em seguida apresentam-se as principais matérias-primas utilizadas, diferentes tipos de catalisador, o mecanismo da reacção e as variáveis que podem afectar a reacção de transesterificação.

#### **1.2.5.1 Matéria-prima para produção de biodiesel**

As matérias-primas para produção de biodiesel podem ter diversas origens. Os triglicéridos (ésteres de ácidos gordos) utilizados podem ser óleos vegetais, gorduras animais, mistura dos óleos vegetais e animais, óleos e gorduras residuais. Porém,

cada tipo de óleo exige um tratamento diferente conferindo assim diferentes características no produto final (Ullmanns, 1992).

Uma variedade de biolípidos pode ser utilizada para produzir biodiesel e podem ser classificados como:

- ◆ Óleos vegetais
  - Sementes (soja, girassol, colza, jatropha, amendoim);
  - Frutos (coco, palma);
  - Algas;
- ◆ Gorduras animais (banha, sebo);
- ◆ Óleos residuais.

A selecção da matéria-prima ideal baseia-se em questões económicas e na garantia da qualidade do produto final.

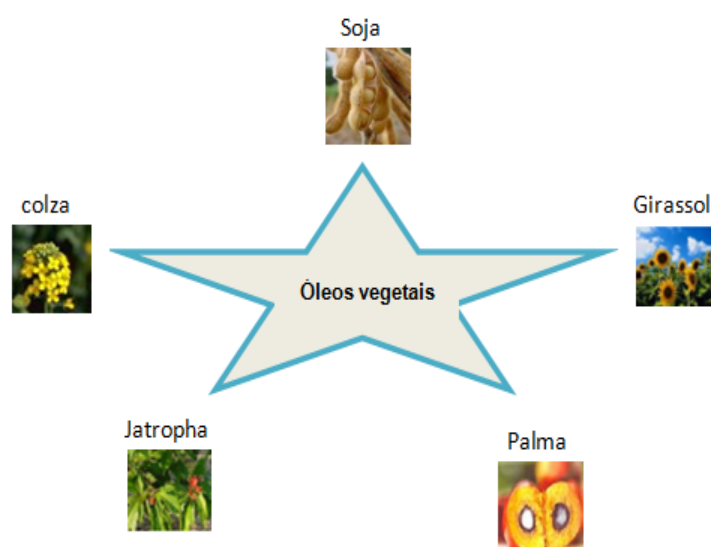
As gorduras animais podem ser usadas para produzir biodiesel porém, não estão ainda suficientemente exploradas em relação aos óleos vegetais e como apresentam diferentes propriedades naturais, os métodos aplicados também são diferentes. (Ma e Hanna, 1999)

Os óleos e as gorduras residuais, nos últimos anos, têm sido bastante procurados para produzir biodiesel por se tratar de uma matéria-prima mais económica pois, está relacionado com o aproveitamento de um resíduo que é constantemente rejeitado directamente para esgoto doméstico. Porém, estes óleos exigem etapas de purificação antes de serem transformados em biodiesel.

Os óleos vegetais usados repetidamente em processos de fritura por imersão sofrem degradação por reacções hidrolíticas e oxidativas tornando-os inadequados para o processamento de alimentos. Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela elevada temperatura do processo, é a principal responsável pela alteração das características físico-químicas e organolépticas do óleo. Normalmente apresentam um elevado teor de ácidos gordos livres que inibem o processo de transesterificação para produção de biodiesel. É recomendado um pré tratamento que consiste numa reacção de esterificação com um catalisador ácido e posteriormente uma transesterificação com um catalisador alcalino. (Knothe, 2001 e Felizardo *et al.*, 2006)

As algas também revelaram ser um bom candidato para produzir biodiesel devido às suas vantagens de alta eficiência fotossintética e um rápido crescimento na biomassa. Podem completar um ciclo de crescimento em poucos dias. Crescem praticamente nos lugares onde há luz solar suficiente e algumas crescem até na água salgada. Alguns estudos viabilizaram que o rendimento, por hectare (ha), do óleo de algas pode ser 200 vezes superior ao rendimento do óleo vegetal com maior rendimento em óleo. Diferentes espécies de algas produzem diferentes quantidades de óleo. Aproximadamente 46 toneladas de óleo/ha/ano podem ser produzidas a partir de algas diatomáceas. (Devanesan *et al.*, 2007, Milne *et al.*, 1990 e Peterson *et al.*, 1991)

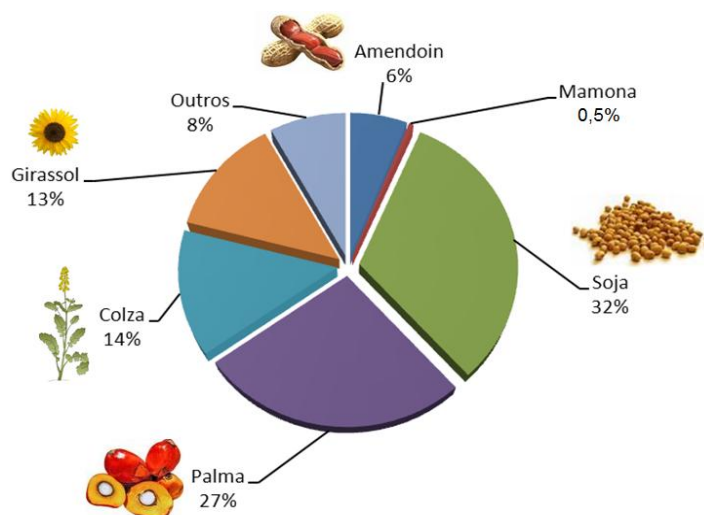
Os óleos vegetais são os mais utilizados na produção de biodiesel. Sendo os de Soja, Girassol, Colza e Palma os mais estudados. O óleo da Jatropha é um outro tipo de óleo vegetal que ultimamente tem atraído muita atenção dos investigadores. Para além de ser um óleo vegetal não alimentar, produz grande quantidade de óleo por hectare (mínimo 2 toneladas/ hectare), tem um crescimento rápido e vida longa. A figura 1.7 mostra alguns óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel.



**Figura 1.7-** Alguns óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel.

Em relação à utilização das diferentes matérias-primas refira-se que nos Estados Unidos o óleo de soja é o principal recurso para a produção de biodiesel, nos países Europeu o óleo da colza ocupa a liderança enquanto que nos países com climas tropicais o óleo de coco e o de palma são os mais utilizados. A figura 1.8 apresenta os óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel. (Dermibras, 2007)

O óleo da soja figura com maior percentagem em termos de matéria-prima para produzir biodiesel apesar das sementes de oleaginosas que lhe dão origem conterem apenas 20% de matéria gorda. A soja é também uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo, é cultivada comercialmente e utilizada nas alimentações humanas e animal. O grão de soja, por ser um vegetal com elevados teores de proteína e energia, constitui boa alternativa de alimento proteico, apresentando cerca de 20% de óleo e 37% de proteína bruta.



**Figura 1.8-** Óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel. (Adaptado de Santos *et al.*, 2007).

O girassol é outra oleaginosa que pode ser utilizada na produção de biodiesel, mas as características alimentares do seu óleo poderão dificultar a sua utilização na produção energética. No entanto, poderão favorecer um deslocamento de uma parte significativa do óleo de soja para a produção de biodiesel. A produção de girassol pode render 800 litros de óleo por hectare, rendimento este próximo do da soja.

Quanto à produção mundial de óleos vegetais verificou-se um grande aumento entre 1974 e 2007, passando de 25,7 milhões de toneladas para 123,1 milhões de toneladas (tabela 1.3). Nesse período, a produção de óleo de soja aumentou, passando de 6,5 milhões de toneladas para 35,9 milhões de toneladas, disputando a liderança mundial

com a palma. A soja é amplamente cultivada em vários países do mundo. Os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China.

**Tabela 1.3-** Evolução da produção mundial de óleos vegetais

	1974/75	1984/85	1994/95	2000/01	2004/05	2005/06	2006/07	Particip. (%)
Palma	2.891	6.754	14.888	24.295	33.875	35.956	37.672	30,61
Soja	6.476	10.203	19.849	26.762	32.511	34.522	35.868	29,14
Canola/ Colza	2.443	5.552	10.013	13.318	15.76	17.165	18.243	14,82
Girassol	3.868	6.125	8.26	8.385	9.038	10.389	10.733	8,72
Amendoim	2.743	2.875	4.118	4.535	5.069	5.172	4.975	4,04
Algodão	2.930	3.762	3.594	3.529	4.709	4.568	4.726	3,84
Palmiste	415	902	1.91	3.061	4.134	4.360	4.573	3,72
Côco	2.554	2.537	3.401	3.596	3.439	3.458	3.295	2,68
Oliva	1.379	1.579	1.760	2.490	2.968	2.593	2.990	2,43
<b>Soma</b>	<b>25.699</b>	<b>40.289</b>	<b>57.623</b>	<b>89.971</b>	<b>95.743</b>	<b>118.183</b>	<b>123.075</b>	<b>100,00</b>

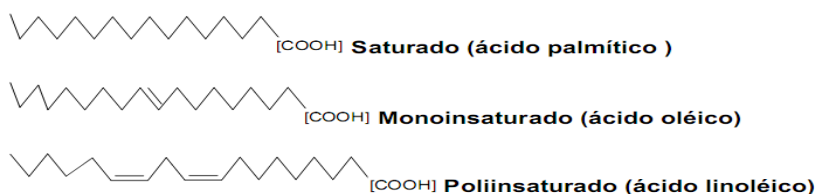
Define-se óleo vegetal como a substância de origem vegetal, insolúvel em água e constituída, essencialmente, por produtos da condensação entre glicerol e ácidos gordos, chamados triglicéridos, além de outros constituintes como fosfatídios, álcoois, ácidos gordos livres, em pequenas quantidades (Caires, 1992 e Moretto, 1998). Os ácidos gordos encontrados nos óleos vegetais são, com raras exceções, mono-carboxílicos e com um número par de átomos de carbono, incluindo o carbono do grupo carboxilo. Os ácidos gordos livres representam uma fracção muito pequena da quantidade total dos óleos e a maior parte apresenta-se ligada ao glicerol através de ligações éster (Solomons, 1996; Lehninger, 1976). Na tabela 1.4 é possível visualizar a composição dos vários ácidos gordos existentes em algumas matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel. Por sua vez, a figura 1.9 permite visualizar as fórmulas de estrutura dos principais ácidos gordos.

**Tabela 1.4** Composição em ácidos gordos de várias matérias-primas usadas na produção de biodiesel.

Óleo	Ácidos gordos (% m/m)									
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
<b>Soja</b>	0,1	0,2	8,0- 13,3	2,4-5,4	17,7-26,1	49,8-57,1	5,5-9,5	0,1-0,6	0,3-0,7	0,4
<b>Girassol</b>	0,1	0,2	5,6-7,6	2,7-6,5	14-39	48-74	0,2	0,2-0,4	0,5-1,3	0,2-0,3
<b>Palma</b>	0,1	1,0-2,0	41-46	4-6,5	37-42	8,0-12	0,4	0,4	-	-
<b>Colza</b>	0,1	0,1	2,0-4	1,0-2	52-66	17-25	8,0-11	0,5-1	0,5-2	0,5
<b>Coco</b>	41-46	18-21	9,0-12	2,0-4	5,0-9	0,5-3	0,1	0,1	0,1	-
<b>Amendoim</b>	-	-	7,0-12	1,5-5	64-86	4,0-15	0,5-1	1,5	2,0-4	1,0-2

Avaliando a composição dos principais óleos vegetais, tabela 1.4, os ácidos gordos saturados com número par de átomos de carbono, entre 14 a 18 carbonos na cadeia, encontram-se na maioria destes óleos. Estes ácidos estão presentes em quantidades menores que os insaturados com exceção do óleo de coco que apresenta maiores quantidades. Destaca-se o óleo de girassol, que pode conter 96 % de ácidos gordos insaturados (Caires, 1992). Os ácidos gordos insaturados, como o oleico (C18:1) e linoléico (C18:2) encontram-se na composição dos principais óleos vegetais.

Os triglicéridos são entre os glicéridos (mono, di e triglicérido), os mais abundantes na natureza e também são os principais componentes dos óleos vegetais, uma vez que os outros constituintes aparecem em proporções inferiores a 5 % (Moretto, 1989; Lehninger, 1976).



**Figura 1.9-** Estrutura de ácidos gordos, palmítico (saturado), oleico (monoinsaturado) e linoléico (poliinsaturado)

Geralmente os óleos vegetais são extraídos ou prensados para obtenção do óleo cru. Os triglicéridos constituem mais de 95% do óleo vegetal cru, os restantes componentes incluem fosfolípidos, ácidos gordos livres, pigmentos, esteróis, carboidratos e proteínas. Estas substâncias fazem com que os óleos crus apresentem cor e sabor indesejáveis e diminuam o tempo de vida do óleo. Como tal o óleo passa por um processo de refinação para atingir a qualidade pretendida.

O conteúdo em ácidos gordos e água interferem na separação dos produtos transesterificados a partir dos glicéridos com álcool utilizando catalisadores ácidos ou básicos. O pré tratamento do óleo cru pode não ser necessário se a reacção ocorrer a temperaturas (240°C) e pressões elevadas (9000kPa) ou ainda se ocorrer uma esterificação e transesterificação em simultâneo (Ma e Hanna, 1999).

A operação de refinação normalmente compreende as seguintes etapas: desgomagem, neutralização, branqueamento e desodorização.

### *Desgomagem*

A desgomagem é um processo de lavagem com água cujo objectivo é remover alguns compostos como os fosfolípidos, hidratos de carbono e proteínas por estes se hidratarem espontaneamente e formarem precipitados. No caso de óleos ricos em fosfolípidos, como o óleo de soja, a desgomagem é uma operação efectuada separadamente.

Para melhoramento da desgomagem, pode efectuar-se um pré-tratamento a quente com adição de ácido fosfórico durante um período mínimo de 4 horas. Este pré-tratamento ácido é realizado com objectivo de precipitar os compostos fosfatados, precipitar os iões cálcio e magnésio como sais fosfatos, inactivar os vestígios metálicos de cobre e ferro que eventualmente possam estar presentes no óleo e reduzir as perdas do óleo neutralizado (Akoh, 2008).

### *Neutralização*

A neutralização tem como objectivo eliminar os ácidos gordos livres sob a forma de sabões. O óleo condicionado com ácido é tratado com uma determinada quantidade de hidróxido de sódio para neutralizar completamente (saponificar) os ácidos gordos livres existentes, assim como remover as gomas e outras impurezas. O sabão resultante da neutralização é posteriormente removido por centrifugação.

### *Lavagem*

A lavagem pode ser composta por uma ou duas etapas. O óleo neutro é lavado com água, a qual permite a remoção da maior parte dos sabões, substâncias alcalinas e o excesso de NaOH. No entanto, esta fase não remove fosfolípidos que permaneceram no óleo após neutralização, nem remove os sabões complexados com cálcio e magnésio existentes no óleo cru. Estes complexos metálicos devem ser previamente removidos nas fases anteriores de desgomagem e neutralização. Os sabões complexados com ferro funcionam como pró-oxidantes enquanto que os sabões de cálcio e magnésio são insolúveis em água (Weidemann, 1981). Muitos produtores adicionam cerca de 400 ppm de ácido cítrico às águas de lavagem para possibilitar a remoção destes resíduos (O'Brien, 2004).

Neste trabalho foi usado como uma das matérias-primas, o óleo de soja cru que foi previamente tratado antes da reacção de transesterificação. O procedimento experimental para o seu tratamento está devidamente explicitado no capítulo 2 (parte experimental).

### 1.2.5.2 **Catalisadores**

A catálise é um fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um determinado material estranho à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade de uma reacção química sem ser consumido no processo (Ramôa, 1989).

A catálise diz-se homogénea quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase. Quando o catalisador constitui uma fase separada, a catálise é heterogénea. Em catálise heterogénea geralmente, o catalisador é um sólido enquanto que os reagentes e produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas. Existe ainda a catálise enzimática que tem um carácter intermédio entre as duas anteriores. O catalisador é uma enzima, que uma vez em solução com os reagentes forma uma só fase mas, que, por outro lado, apresentam centros activos na sua estrutura e que contribuem para uma elevada especificidade e eficiência destes catalisadores. (Ramôa, 1989)

#### **Catálise heterogénea:**

#### **Constituição e propriedades dos catalisadores**

Os catalisadores industriais podem ser classificados em dois grupos:

- Catalisadores mássicos, constituídos exclusivamente por substâncias activas.
- Catalisadores suportados, em que as espécies activas estão dispersas num suporte.

As substâncias activas incluem os agentes catalíticos propriamente ditos (geralmente metais, óxidos metálicos) e os suportes (espécies sem actividade catalítica própria, mas que aumentam a actividade e a selectividade do catalisador). As partículas dos catalisadores também podem conter estabilizadores e ligantes conferindo-lhes boa resistência mecânica.

A estrutura de um catalisador deve ser estável para lhe proporcionar uma vida útil longa. A actividade, selectividade e estabilidade são das principais propriedades dos catalisadores que definem o seu sucesso.

A *selectividade* é uma propriedade em que o catalisador favorece uma entre várias reacções possíveis. Como na maior parte dos processos químicos industriais ocorrem



geralmente reacções secundárias, a selectividade é frequentemente a propriedade mais importante do catalisador.

A *actividade* do catalisador mede-se pelo seu efeito sobre a velocidade da reacção. Para comparar as actividades de diferentes catalisadores, podem ser usados parâmetros como, a temperatura necessária para atingir uma dada conversão, a temperatura necessária para obter uma determinada especificação do produto, a conversão obtida em condições pré-fixadas das variáveis processuais, o tempo de contacto para o qual se obtém uma conversão pré-fixada num dado reactor e as constantes cinéticas.

A *estabilidade* do catalisador é determinada pela sua resistência aos diversos processos de desactivação, entre os quais a sinterização. Se os iões constituintes de um sólido tiverem mobilidade suficiente, podem ocorrer processos com tendência a minimizar a energia superficial, como alterações da forma das partículas e coalescência das partículas pequenas formando partículas maiores de menor razão área/volume. Estes processos são tanto mais rápidos quanto menores forem as partículas e maior for a temperatura e recebem a designação genérica de “sinterização”. Para impedir a sinterização do catalisador com a consequente diminuição da actividade e selectividade, suporta-se a fase activa sobre um material refractário (Ramôa, 1989).

### **Preparação dos catalisadores**

As principais propriedades dos catalisadores (actividade, selectividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação.

A escolha de um determinado método de preparação de um catalisador depende das características físicas e químicas desejadas na composição final (Ramôa, 1989).

A tabela 1.5 apresenta as principais operações unitárias usadas na preparação dos catalisadores. Na síntese da maioria dos catalisadores, combinam-se algumas ou todas as operações unitárias que se referem em seguida.

**Tabela 1.5-** Operações unitárias geralmente utilizadas na preparação de catalisadores (Ramôa, 1989).

1. Precipitação	7. Calcinação
2. Gelificação	8. Dar forma
3. Transformações hidrotérmicas	9. Impregnação
4. Decantação, filtração, centrifugação	10. Moagem e peneiração
5. Lavagem	11. Mistura
6. Secagem	12. Activação

Consoante o processo de preparação, os catalisadores podem ser classificados em dois grupos: catalisadores mássicos e suportes; catalisadores impregnados.

A precipitação e a impregnação são dois métodos para preparar catalisadores. O método de *precipitação*, é utilizado em catalisadores mássicos e suportes, permitindo uma mistura mais uniforme, à escala molecular, dos vários ingredientes intervenientes e um maior controlo sobre a distribuição de tamanho dos poros. Geralmente a sua preparação compreende as seguintes operações unitárias: precipitação, transformações hidrotérmicas, filtração, lavagem, secagem, dar forma, calcinação e activação. Este processo permite preparar catalisadores com um componente, suportes e misturas de catalisadores. A preparação de catalisadores multimetálicos é realizada por *co-precipitação* dos precursores. Mas, a co-precipitação raramente permite uma boa homogeneização a nível macroscópico. Na precipitação de uma solução em presença de um suporte, denominada *deposição*, há competição entre a nucleação na superfície do suporte e no meio homogéneo. As propriedades finais do precipitado podem ser afectadas por parâmetros como: pH, composição da solução, solventes, temperatura, velocidade de precipitação, envelhecimento do precipitado, sequência de mistura e tratamentos térmicos (Ramôa, 1989).

Quando os catalisadores são preparados por *impregnação*, o suporte transmite ao catalisador a sua morfologia, textura, e resistência mecânica. Assim, neste caso, a dispersão da fase activa no suporte, depende da concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos. No caso de o suporte ser inactivo do ponto de vista catalítico, o catalisador será mono funcional, e se for activo, denomina-se de bifuncional. O esquema geral de preparação de catalisadores suportados compreende as seguintes etapas: preparação do suporte (de acordo com o esquema já referido para os catalisadores mássicos), impregnação das espécies activas, secagem, calcinação e activação (Ramôa, 1989).

## Caracterização dos catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para obter informações sobre as suas principais propriedades, como sejam actividade, selectividade e estabilidade. Os principais métodos de caracterização serão resumidos seguidamente.

### *Difracção de raios X (método dos póis)*

A difracção de raio X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Ocorre segundo a lei de Bragg (equação 1), que define as direcções possíveis dos raios difractados. Esta técnica utiliza uma radiação monocromática, com um determinado comprimento de onda,  $\lambda$ . A amostra é constituída por um grande número de cristalites cuja orientação é estatisticamente aleatória. São difractados os raios X que encontram em posição de Bragg de acordo com a equação 1.

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (1)$$

em que **n** é o número inteiro de comprimentos de onda;  **$\theta$**  o ângulo de Bragg; **d** a distância entre os planos inter- reticulares,  $\lambda$  o comprimento de onda.

A partir do difractograma X obtido de uma dada substância, pode-se fazer a sua identificação consultando um ficheiro – ASTM (American Society of Testing Materials) ou do ICDD (International Centre for Diffraction Data), o qual possui milhares de fichas correspondentes às várias substâncias, nomeadamente catalisadores.

A difracção de raios X também pode estimar o diâmetro médio das partículas através da relação de Scherrer (equação 2):

$$D = 0,9 \frac{\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X,  $\theta$  o ângulo de difracção e  $B = \sqrt{B_{amostra}^2 - B_{padrão}^2}$  o valor corrigido da largura de linha a meia altura (em relação a uma amostra padrão) do pico de maior intensidade.

### **Método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller)**

A caracterização textural é importante para compreender o comportamento de um catalisador e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição dos tamanhos de poros.

O método BET foi desenvolvido com o objectivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores. Neste método admite-se um equilíbrio dinâmico de adsorção e desorção, mas inclui-se a possibilidade de formação de multicamadas adsorvidas. A equação 3 representa a equação B.E.T.

$$\frac{P}{n^a(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

Em que,  $n^a$ , é a quantidade de gás adsorvido à pressão  $P$ ,  $n_m^a$  é a quantidade de gás adsorvido na monocamada,  $P_0$  a pressão de saturação do gás adsorvato a temperatura experimental e  $c = e^{(q_1 - q_L)/RT}$

Onde:

$q_1$ = calor de absorção na primeira camada;

$q_L$ = calor de liquefação do gás adsorvato em todas as camadas;

$R$ = constante dos gases.

Para calcular a área específica de um catalisador pelo método de B.E.T., é necessário obter a capacidade da monocamada,  $n_m^a$ , a partir da isotérmica de adsorção física determinada experimentalmente. A adsorção de azoto a 77 K é recomendada, excepto para sólidos de área específica muito baixa ( $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). A área específica do catalisador será dada pela equação 4:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad (4)$$

em que  $N_A$  é o número de Avogadro,  $a_m$  a área ocupada por uma molécula de adsorvido e  $n_m^a$  a capacidade da monocamada.

As áreas B.E.T. podem servir apenas para comparar diferentes amostras do mesmo material, enquanto que uma caracterização mais rigorosa exige a análise da isotérmica por métodos baseados na isotérmica padrão.

## ***Espectroscopia de infravermelhos***

O estudo dos espectros de infravermelho tem revelado grande importância na obtenção de informações sobre a acidez de catalisadores ácidos e pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

No espectro electromagnético a região do infravermelho encontra-se entre as gamas do visível e do microondas e subdivide-se em infravermelhos próximos, NIR (4000 – 12500 cm<sup>-1</sup>), médios, MIR (400 – 4000 cm<sup>-1</sup>) e longínquos FIR (10 – 400 cm<sup>-1</sup>) (Siesler *et al.*, 2002). Os limites entre estas regiões não estão ainda convencionados e podem variar.

Na região MIR é possível fazer a correspondência entre as bandas de absorção e a vibração de determinados grupos funcionais. A espectroscopia MIR é apropriada para a análise quantitativa, uma vez que a intensidade das bandas do espectro pode ser proporcional à concentração do respectivo grupo funcional. De salientar que a absorção da radiação que ocorre numa amostra obedece à lei de Lambert-Beer (equação 5) que relaciona a absorção com a concentração de um determinado constituinte. Nesta equação, **A** representa a absorvância da banda, **ε** a absortividade molar de cada grupo funcional, **b** o percurso óptico da radiação e **C** a concentração do grupo funcional.

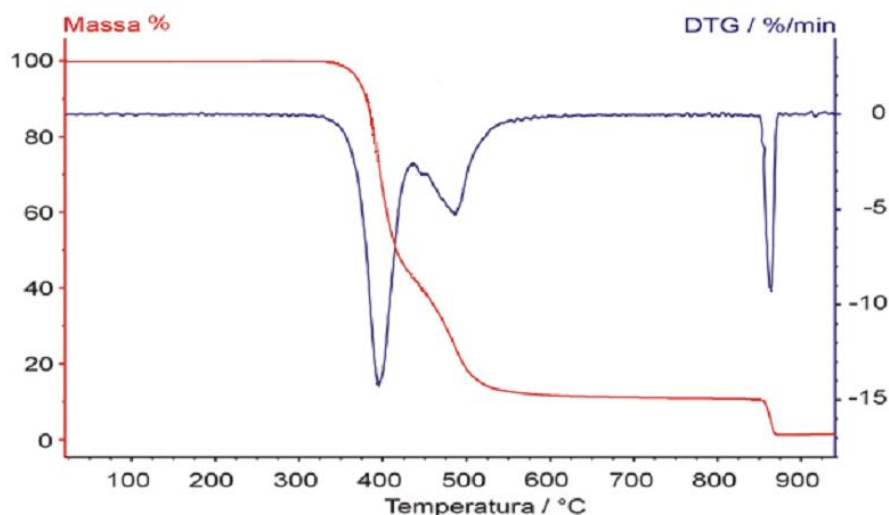
$$A = \varepsilon b C \quad (5)$$

A utilização da geometria de reflexão total atenuada (ATR) pode simplificar e tornar mais expeditas as medições de MIR. O ATR tem um percurso óptico bem definido, que depende do número de inter-reflexões quando a luz passa através do cristal, o que melhora a repetibilidade da análise espectral.

## ***Termogravimetria***

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de caracterização de catalisadores onde a variação da massa de uma dada amostra é acompanhada em função da variação controlada da temperatura à qual a mesma está submetida, em condições atmosféricas controladas (Aquino, 1998). Este método é utilizado para estudar a estabilidade térmica de um catalisador sólido.

Nesta técnica, uma termobalança faz o registo contínuo da variação de peso de uma substância em função da variação programada da temperatura podendo resultar na libertação de substâncias voláteis, da fusão ou até mesmo de mudanças de fases. Os resultados são apresentados sob a forma de curva termogravimétrica ou termograma, na qual a variação da massa é registada em função da temperatura. Como essas curvas são quantitativas pode-se calcular a estequiometria de um composto numa dada temperatura. A figura 1.10 representa umas curvas típicas de ATG e da sua derivada, DTG.



**Figura 1.10-** Gráfico de ATG (vermelho) e a sua derivada DTG (azul).

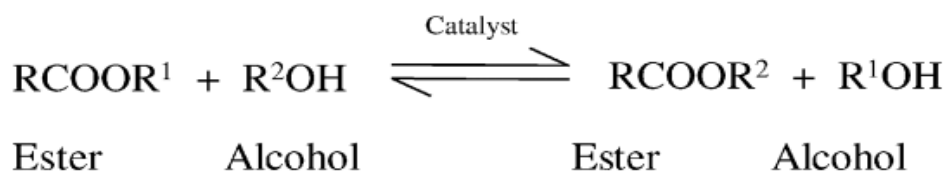
### ***Microscopia electrónica de varrimento***

A microscopia electrónica de varrimento (SEM- *Scanning Electron Microscopy*) permite observar e caracterizar os materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica ou micrométrica. Possui uma capacidade de obter imagens tridimensionais como, imagens de uma superfície de um grande número de materiais. É particularmente utilizada para examinar a topologia da área catalítica e a morfologia das partículas e dos cristais.

No SEM, um feixe de electrões colide com a superfície da amostra, previamente metalizada (deposição de uma fina camada de um metal, geralmente o ouro), libertando electrões secundários que são responsáveis pela emissão de imagem no monitor. O feixe de electrões primários é móvel e varre a superfície da amostra (Ertl *et al.*, 1997 e Charles, 1991).

### 1.2.6 Reacção de transesterificação

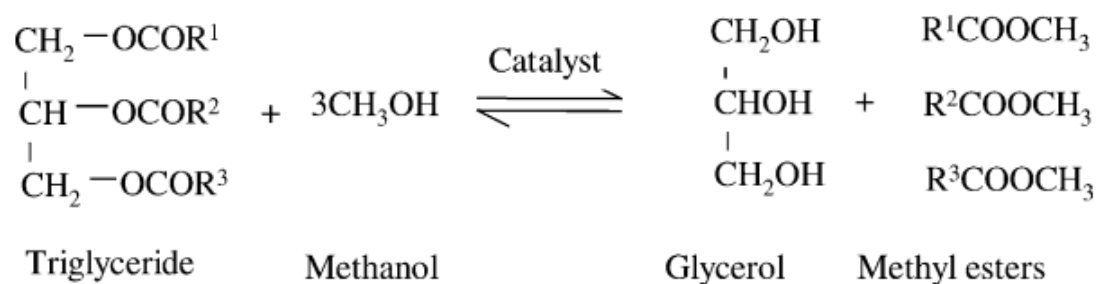
A transesterificação, também conhecida por alcóolise, é uma deslocação do álcool de um éster por um outro álcool num processo semelhante ao da hidrólise mas, em que a água é substituída por um álcool. (Agarwal, 2007) A figura 1.11 representa a equação geral de uma reacção de transesterificação.



**Figura 1.11-** Equação geral da reacção de transesterificação,  $R^1, R^2$  são grupos alquilo.  
(adaptado de Meher *et al.*, 2006)

O biodiesel é produzido quando um triglicérido (éster de um ácido gordo) reage quimicamente com um álcool (normalmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador obtendo-se um éster do álcool utilizado. Neste processo também se obtém o glicerol (subproduto), muito utilizado na indústria farmacêutica e de cosmética, que é separado do biodiesel no final da reacção. O biodiesel produzido é completamente miscível com o diesel mineral em qualquer proporção (Gerpen *et al.*, 2004 e Agarwal, 2007).

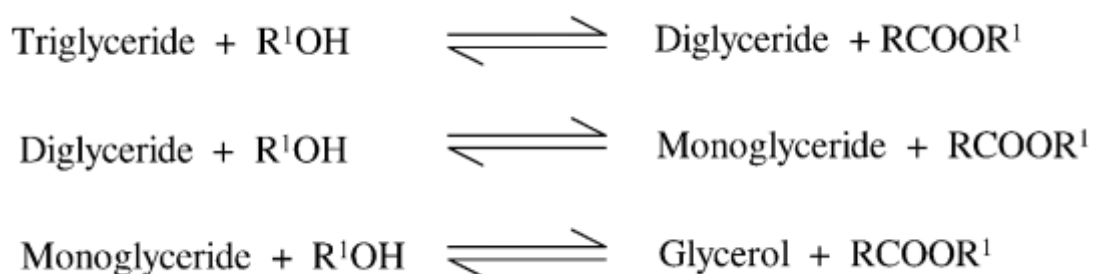
Como se pode observar na figura 1.12, uma molécula de triglicéridos reage com três moléculas de álcool na presença de um catalisador para produzir três moléculas de éster e uma molécula de glicerol (Meher *et al.*, 2006).



**Figura 1.12-** Equação geral de transesterificação de um triglicérido com metanol,  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  são cadeias carbonadas de ácidos gordos (Meher *et al.*, 2006).

#### 1.2.6.1 *Mecanismo da reacção de transesterificação*

O processo de transesterificação de triglicéridos consiste numa sequência de três reacções consecutivas reversíveis. A utilização de um excesso de álcool garante o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de produtos, os ésteres alquílicos de ácidos gordos e glicerol. Os diglicéridos e monoglicéridos são os intermediários deste processo, como se pode observar na Figura 1.13 que descreve o mecanismo geral da reacção de transesterificação (Agarwal, 2007).

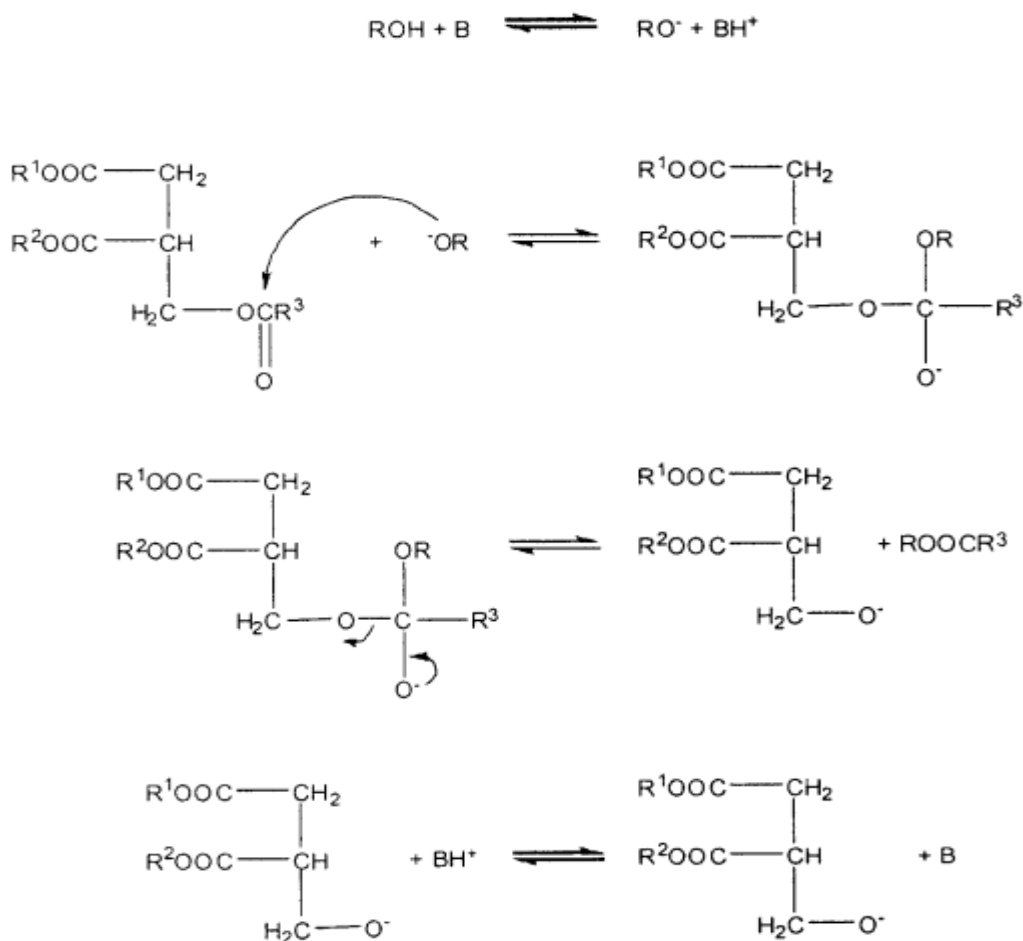


**Figura 1.13-** Mecanismo geral da reacção de transesterificação de um triglicérido,  $\text{R}^1$ , grupo alquilo (Meher *et al.*, 2006).

Como já foi referido a reacção de transesterificação é acelerada na presença de catalisadores que podem ser básicos, ácidos ou enzimas. O processo de produção de biodiesel com o catalisador básico é mais rápido. O mecanismo da transesterificação com catalisador alcalino encontra-se na figura 1.14. O primeiro passo envolve o ataque do ião alcóóxido ao carbono do grupo carbonilo da molécula de triglicérido resultando num intermediário tetraédrico. Este intermediário reage com o álcool e



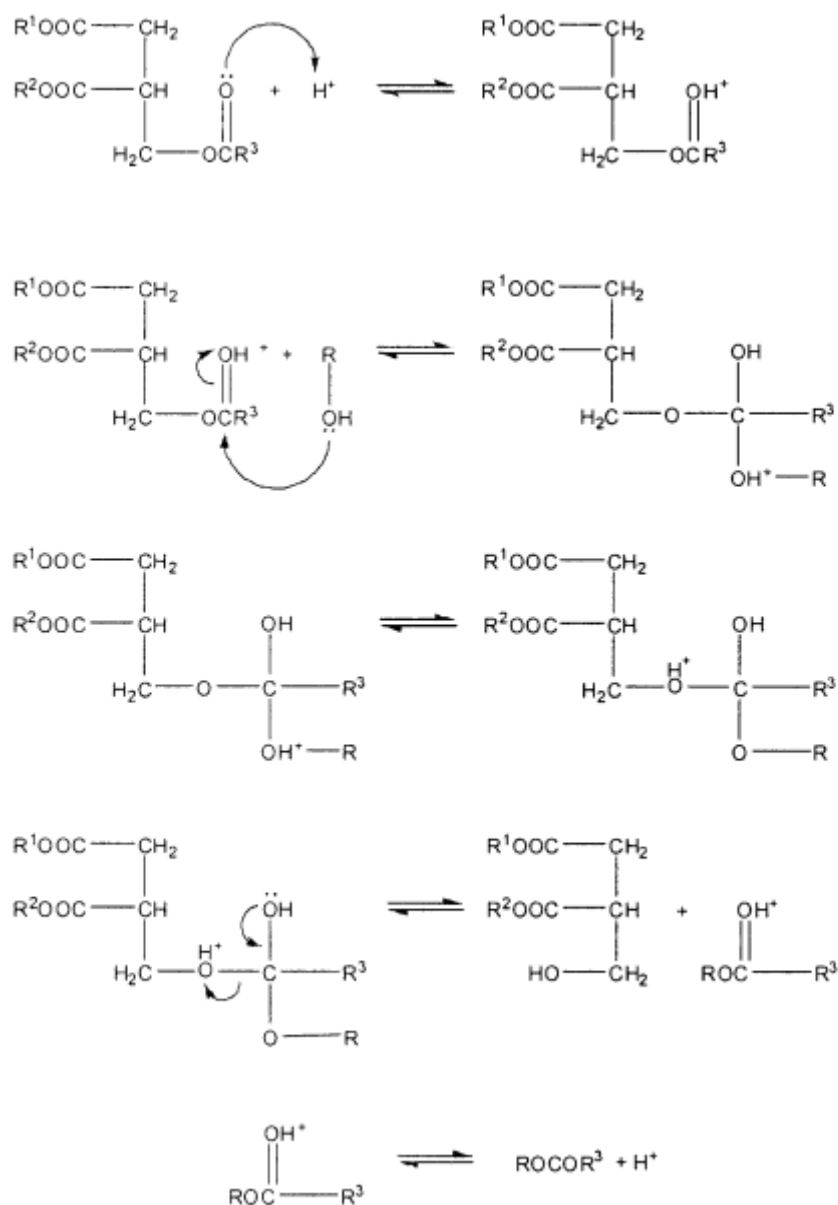
produz o íon alcóoxido no segundo passo. No último passo, o rearranjo do intermediário tetraédrico origina um éster e diglicérido. (Meher *et al.*, 2006)



**Figura 1.14-** Passos da reacção na presença de um catalisador básico,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  são cadeias carbonadas de ácidos gordos (Miertus *et al.*, 2009).

A transesterificação também pode ser catalisada por ácidos obtendo altos rendimentos mas, a reacção é lenta e normalmente requer temperaturas mais elevadas. O mecanismo da reacção de transesterificação de um triglicérido catalisada por um ácido está representado na figura 1.15 (Meher *et al.*, 2006).

A protonação de um grupo carbonilo do triglicérido forma um carbocatião que depois do ataque nucleófilo do álcool, produz o intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina o glicerol para formar o novo éster e regenera o catalisador (Meher *et al.*, 2006).



**Figura 1.15-** Passos da reacção de transesterificação catalisada por ácido,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  são cadeias carbonadas de ácidos gordos (Miertus *et al.*, 2009).

#### 1.2.6.2 Variáveis processuais que afectam a reacção de transesterificação

O processo de transesterificação pode ser afectado por condições da reacção como a razão molar óleo/álcool, tipo e quantidade de catalisador, tipo de álcool, tempo da reacção, temperatura da reacção, ácidos gordos livres e quantidade de água no óleo (Meher, 2004).

Devido aos efeitos individuais e de interacção existentes entre os factores que influenciam o rendimento da reacção é difícil encontrar as condições óptimas para obtenção de um rendimento máximo em ésteres (Ramamurthi *et al.*, 1991).

### ***Razão molar álcool/óleo e o tipo de álcool***

Uma variável importante que afecta o rendimento em éster, é a razão molar álcool/óleo. Como já foi referido, a estequiometria da reacção requer três moles de álcool por uma mole de triglicérido para um rendimento de três moles em éster e uma mole de glicerina (Freedman *et al.*, 1984).

Freedman *et al.*, (1984) investigaram a variação da razão molar álcool/óleo de 6:1 a 1:1 na metanólise do óleo de girassol. Obtiveram como resultados, conversões em ésteres de 98% para razão molar álcool/óleo de 6:1 e 82% para a razão 3:1. Verificaram também que para razões molares superiores a 6:1 não houve aumento no rendimento da reacção e que a recuperação dos produtos foi dificultada. Resultados semelhantes também foram encontrados para óleos de soja, amendoim e algodão.

O álcool utilizado na reacção, geralmente é um álcool de cadeia curta como metanol, etanol propanol e butanol sendo que os dois primeiros são os mais utilizados. Quando é utilizado o etanol, sendo um álcool de origem vegetal, a emissão de CO<sub>2</sub> resultante da combustão do biodiesel, é reabsorvida na íntegra pelo processo da fotossíntese durante o crescimento da biomassa donde se produz o álcool e o óleo. No caso do metanol, que é um álcool de origem mineral, apenas uma percentagem de CO<sub>2</sub> produzida pela combustão é reabsorvido (Pacheco, 2004 e Balat, 2008).

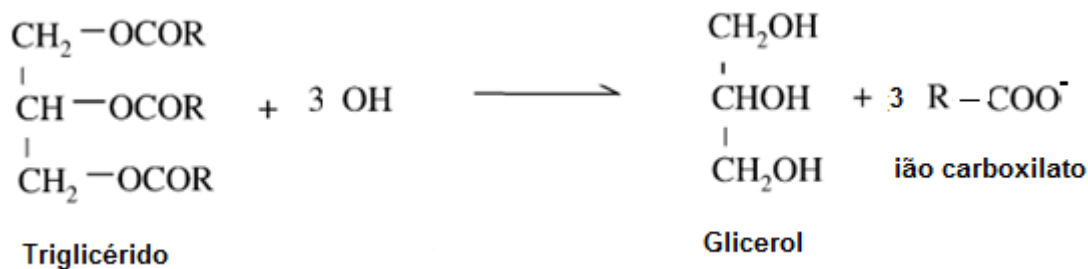
A formação de éster etílico catalisada por base é dificultada quando comparada com a de éster metílico. No caso de metanólise a formação de emulsões são facilmente separadas em éster metílico e glicerol enquanto que na etanólise, as emulsões são mais estáveis o que dificulta a separação e purificação dos ésteres. A emulsão é causada em parte por formação de intermediários mono e diglicéridos, que contêm grupos polares hidroxilos e cadeia carbonada não polar. Quanto mais completa for a reacção menor é a concentração dos intermediários (Agarwal, 2007).

### **Ácidos gordos livres e teor de água**

Os ácidos gordos livres e o teor de água são parâmetros chave na determinação da viabilidade de óleos vegetais no processo de transesterificação. O óleo a ser utilizado no processo de transesterificação deve possuir o mínimo possível de água e ácidos gordos livres (Forero, 2005). Pois a água pode reagir com os triglicerídeos, ácidos gordos ou ésteres através da reacção de hidrólise (figura 1.16) com posterior saponificação (figura 1.17). Os sabões formados diminuem o rendimento em ésteres e dificultam a separação dos ésteres e do glicerol. A humidade é a variável mais crítica no processo de transesterificação (Agarwal, 2007).



**Figura 1.16-** Reacção da hidrólise.



**Figura 1.17-** Reacção de saponificação.

O valor de acidez dos triglicéridos utilizados no processo de transesterificação via catálise básica tem de ser inferior a 1 mg KOH/g óleo. Caso contrário, será necessária maior quantidade da base para neutralizar os ácidos gordos livres (FFA). (Agarwal, 2007).

### **Efeito do tempo e da temperatura da reacção**

No processo de transesterificação a conversão aumenta com o tempo da reacção. Freedman *et al.*, (1984), investigaram a transesterificação de óleos de amendoim, algodão, girassol e soja na razão molar metanol/óleo de 6:1, 0,5% m/m metóxido de sódio e 60 °C. Após 1 minuto de reacção observaram, um rendimento de

aproximadamente 80% para óleos de soja e girassol. Passado 1 hora a conversão foi de 93-98% para todos os óleos.

A reacção de transesterificação é muito influenciada pela temperatura. Contudo, com o tempo necessário a reacção fica perto de ser completa a temperatura ambiente. Geralmente, a reacção é conduzida à temperatura de ebulição do metanol (60-70 °C) e pressão atmosférica. Freedman et al, (1984), estudaram a transesterificação de óleo de soja refinado com metanol na razão molar álcool/óleo de 6:1, 1% de catalisador NaOH a três temperaturas diferentes 60 °C, 45 °C e 32 °C. Após 0,1 hora a conversão em esteres foi de 94%, 87% e 64% para 60 °C, 45 °C e 32 °C respectivamente. Depois de 1 hora o rendimento em esteres foi o mesmo a 60°C e 45 °C mas, diminuiu ligeiramente a 32 °C.

### ***Tipo de catalisador e quantidade***

Como já foi referido, os catalisadores utilizados na transesterificação de triglicéridos são classificados como alcalinos, ácidos ou enzimas. Se o óleo tiver alto teor de ácidos gordos livre e muita água, os catalisadores ácidos como,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , HCl ou ácidos sulfônicos orgânicos, são mais apropriados. (Agarwal, 2007)

A transesterificação é mais rápida com catalisadores básicos homogêneos de modo que a reacção catalisada por NaOH é cerca de 4000 vezes mais rápida que a catalisada por ácido clorídrico (Formo, 1954).

Segundo Fillières (1995), o etóxido de sódio possui uma alta eficiência e baixa tendência para formação de sabões. A concentração de catalisador acima de 1% m/m apenas aumenta a velocidade da reacção, durante os primeiros 30 minutos. Não contribui para um significativo aumento da conversão em éster etílico e provoca a formação de emulsões, que dificulta a separação dos produtos

Existe um crescente desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a produção de ésteres, visto que estes catalisadores proporcionam uma drástica simplificação da reacção de transesterificação e das etapas de purificação dos produtos. (Vicente, 2004).

### **1.2.6.3 Transesterificação com catalisador homogéneo**

Na catálise homogénea são utilizados, para produzir biodiesel, catalisadores como iões de metais de transição, complexos de metais de transição, ácidos e bases inorgânicos. Os catalisadores homogéneos oferecem muitas vantagens na fase líquida da reacção porque são robustos e formam uma mistura uniforme com os reagentes eliminando assim as limitações por transferência de massa além disso, favorecem altas conversões da reacção. Porém, a utilização de catalisadores homogéneos apresenta vários problemas como dificuldades na separação do produto desejado, na recuperação do catalisador e eliminação de possíveis resíduos tóxicos (Miertus *et al.*, 2009).

#### **Catalisadores básicos homogéneos**

Actualmente o biodiesel é produzido principalmente por transesterificação com catalisadores básicos homogéneos em que qualquer hidróxido, de sódio ou potássio, são utilizados como catalisadores activos devido ao seu baixo custo, disponibilidade e facilidade de utilização. Estes catalisadores apresentam problemas operacionais quando o óleo utilizado no processo de transesterificação apresenta altos teores de ácido gordo livre, pois formam sabões que originam emulsões, dificultando assim a separação dos produtos. (Miertus *et al.*, 2009).

Contudo, os catalisadores básicos homogéneos são largamente utilizados industrialmente na produção de biodiesel pois, favorecem uma reacção mais rápida, são menos corrosivos quando comparados com catalisadores ácidos e são eliminados com maior facilidade do meio reaccional, por neutralização (Schuchardt, 1996).

Quando são utilizados os catalisadores NaOH e KOH, a espécie que forma juntamente com o ião alcóoxido é a água (figura 1.14) que, como já foi referido, favorece reacções secundárias de hidrólise e saponificação. Por esta razão usam-se os alcóoxidos de sódio e de potássio directamente para favorecer melhores rendimentos.

#### **Catalisadores ácidos homogéneos**

A utilização de catalisadores ácidos homogéneos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico e ácidos orgânicos sulfónicos, no processo de transesterificação, é

menos frequente porque as reacções são lentas, sendo necessárias temperaturas acima dos 100 °C. Contudo estes catalisadores são vantajosos quando o óleo possui alto teor de ácidos gordos livres. (Canakci *et al.*, 1999 e Miertus *et al.*, 2009).

Como alternativa aos catalisadores ácidos e básicos tradicionais, foram propostas novas classes de catalisadores, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. Estes estudos visaram otimizar os processos industriais de transesterificação de triglicéridos melhorando assim a actividade e diminuindo a sensibilidade das espécies activas à presença de FFAs e água.

#### **1.2.6.4 Transesterificação com enzimas**

Os catalisadores enzimáticos têm atraído muita atenção recentemente no processo de transesterificação de triglicéridos. Superam os problemas associados ao convencional processo catalítico homogéneo, tais com a remoção de glicerol e do catalisador, a necessidade de alta energia e de pré-tratamento das matérias-primas contendo FFAs ou pós tratamento de grandes quantidades de resíduos aquosos. Catalisadores enzimáticos como lipases são capazes de catalisar a transesterificação de triglicéridos com alta selectividade tanto em sistemas aquosos ou não aquosos obtendo significativos teores em FAMES. No entanto, as enzimas têm algumas desvantagens como o elevado custo, difícil recuperação e reutilização. (Mirtus *et al.*, 2009)

#### **1.2.6.5 Transesterificação com álcool supercrítico**

A transesterificação com álcool supercrítico é uma das alternativas para atenuar os problemas relacionados com o tratamento da matéria-prima e a purificação do biodiesel. Este tipo de reacção pode ocorrer sem catalisador mas, requer altas pressões (45-65 bar), temperaturas (350°C) e razão molar álcool/óleo (42:1). Estas condições reaccionais favorecem uma completa dissolução do óleo no metanol, obtendo como resultado um elevado rendimento num curto espaço de tempo. Este processo pode utilizar uma grande variedade de matérias-primas na reacção porque não é sensível à acidez e à água (Gerpen *et al.*, 2004, He *et al.* 2007). No entanto, os custos associados à implementação deste processo, à escala industrial, são significativamente onerosos em relação aos outros processos.

Vários investigadores utilizaram metanol super-crítico na transesterificação. Saka *et al.*, (2001) e Kusdiana *et al.*, (2005) descobriram que com o metanol super-crítico a reacção pode demorar apenas 4 minutos e que a conversão aumenta com o aumento da razão metanol/óleo e com a temperatura.

A tabela 1.6 resume a comparação das diferentes tecnologias de produção de biodiesel.

**Tabela 1.6-** Comparação entre diferentes tecnologias de produção de biodiesel. (Sinha *et al.*, 2008)

Variável	Catálise alcalina	Catálise ácida	Catálise enzimática	Alcool supercrítico
Temperatura da reacção °c	60-70	55-80	30-40	239-385
Presença de FFA na matéria-prima	Produtos saponificáveis	Esteres	Esteres metílicos	Esteres
Presença de água na matéria-prima	Interfere na reacção	Interfere na reacção	não influencia a reacção	-
% Em FAME	Normal	Normal	Elevado	Bom
Separação de glicerol	Difícil	Difícil	Fácil	-
Purificação	Lavagens repetidas	Lavagens repetidas	Não precisa	-
Custo de produção do catalisador	Baixo	Baixo	Elevado	-

#### 1.2.6.6 Transesterificação com catalisadores heterogéneos

Catalisadores como os metais de transição, óxidos de metais de transição e de metais alcalinos e alcalino-terrosos, zeólitos e sílica-alumina fazem parte do grupo dos catalisadores heterogéneos. Devido às desvantagens da utilização da catálise homogénea, actualmente vários estudos têm sido realizadas a fim de encontrar um bom catalisador para a reacção de transesterificação na síntese de biodiesel. Um eficiente catalisador heterogéneo proporciona benefícios económicos pois pode ser separado, reciclado, reutilizado por longos períodos e proporcionar um processo contínuo de larga escala. Assim são simplificados as etapas da reacção, separação e purificação dos produtos (Vicente *et al.*, 2004 e Yu Murzin *et al.*, 2009).

A aplicação da catálise heterogénea para produção de biodiesel foi revista por vários investigadores como Di Serio *et al.* (2008) e Lotero *et al.* (2005) onde o mecanismo e a cinética da reacção de transesterificação com catalisadores sólidos, ácidos e básicos foram os principais focos. M. Zabeti *et al.* (2009) estudaram a aplicação de diferentes tipos de catalisadores sólidos, particularmente óxidos metálicos e óxidos metálicos suportados, no processo de transesterificação de óleos vegetais para produzir biodiesel a fim de encontrar um catalisador mais adequado. A tabela 1.7 apresenta



alguns dos catalisadores heterogêneos utilizados na reacção de transesterificação para produção de biodiesel.

**Tabela 1.7-** Alguns catalisadores heterogêneos utilizados, condições experimentais e respectivos resultados reportados em literatura, para a produção de biodiesel

Catalisador	Observações	Referência
nano-MgO	Obtendo 99% em rendimento em 10 min. a temperatura de 250 °C e pressão de 24 Mpa, metanol/óleo de soja de 36:1	Wang <i>et al.</i> , (2007)
CaO	94% rendimento em 100 min. a 60 °C e metanol/óleo de girassol de 13:1	Granados <i>et al.</i> , (2007)
Ca(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /SBA-15	95% rendimento em 5h a 60°C razão metanol/óleo de girassol 12:1	Albuquerque <i>et al.</i> , (2008)
SrO	95% rendimento em 30 min. a 65°C, metanol/óleo soja 12:1	Liu <i>et al.</i> , (2007)
Ba/ZnO	95% de rendimento em 1 h a 65°C metanol/óleo de soja 12:1	Xie <i>et al.</i> , (2007)
KF/ZnO	87% de rendimento em 9h a 65°C, metanol/óleo de soja 10:1, 3% catalisador	Xie <i>et al.</i> , (2006)
KI/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96% rendimento em 8h, metanol/óleo de soja 15:1, 2,5% catalisador	Furuta <i>et al.</i> , (2006)
VOPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	80% rendimento, 1h, 150 °c, 2% catalisador, álcool/óleo soja 1:1	M. Di Serio <i>et al.</i> , (2007)
Zr <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	90,3% em 1h, 200°C, álcool/óleo palma 6:1, 1% catalisador	Jitputti <i>et al.</i> , (2006)
KF/ZnO	Obtiveram 89.23% em éster, nas seguintes condições: razão molar metanol/óleo de palma 11,43:1, massa catalisador 5,52% (m/m), durante 9,72 h.	Hameed <i>et al.</i> (2009)
KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84% éster: metanol/óleo de jatropha de 12:1, massa de catalisador 6% (m/m), durante 6h a 70°C	Vyas <i>et al.</i> (2009)
Hidrotalcites Mg-Al modificadas com Zn, Sn, Ba, Mn, Ce e Ca	Transesterificação do óleo de soja com metanol, 70°C, tempo reaccional de 3 h, rácio metanol/óleo de 9:1. Bons resultados obtidos em termos de rendimento e qualidade final do biodiesel	Santos (2007)
HDL Mg–Co–Al–La com vários rácios de Mg:Co:Al:La	obtiveram 96-97% de rendimento em 5 h a 200°C, razão molar álcool/óleo de colza 16:1 e 2% catalisador. O teste de estabilidade com Mg2CoAl foi até 7 ciclos reacionais	Li <i>et al.</i> , (2009)

A hidrotalcite (HT) é uma outra classe de catalisadores básicos sólidos interessante para catalisar a reacção de transesterificação. As suas propriedades ácidas e básicas podem ser facilmente controladas para variar a sua composição. Este catalisador

quando calcinado tem apresentado elevada actividade catalítica na reacção de transesterificação para produção de biodiesel (Cantrel *et al.*, 2005).

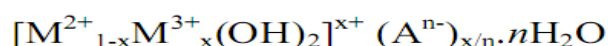
Carmona *et al* (2003) anunciaram a possibilidade da utilização de hidrotalcites e óxidos de magnésio calcinados, na transesterificação de triglicéridos com metanol. Testaram uma HT comercial calcinada na transesterificação de óleo de colza a 60°C e obtiveram um resultado muito pobre. Ao contrário, Cantrell *et al* (2005) utilizaram com sucesso uma HT Mg/Al na reacção de transesterificação de tributirato de glicerol com metanol.

As HTs também têm sido aplicadas na transformação de matérias-primas mais baratas, caracterizadas normalmente como resíduos como sejam, óleos de fritura, óleos vegetais ácidos com baixa qualidade ou óleos com elevados teor de água e resíduos gordos dos animais. A experiência foi realizada a 200°C com uma razão metanol/óleo de 6:1 e 1 % (m/m) de catalisador. Com três horas de reacção a conversão de triglicéridos em biodiesel foi de 99% e a quantidade de ácidos gordos livres diminuiu para 1% o que torna a aplicação deste material promissora (Zeng *et al.*, 2004).

Barakos *et al.* (2008) estudaram a transesterificação de óleo de algodão refinado e óleo com elevada acidez, utilizando o metanol como álcool e catalisada por HT Mg-Al-CO<sub>3</sub> na forma calcinada e não calcinada. A experiência foi realizada numa gama de temperatura de 180 °C a 210 °C, razão álcool/óleo de 6:1 e 1% de catalisador (em massa de óleo). No início da reacção, a actividade do catalisador calcinado foi baixa em relação a do não calcinado. Mas no final da reacção a conversão em ésteres era a mesma para ambas situações.

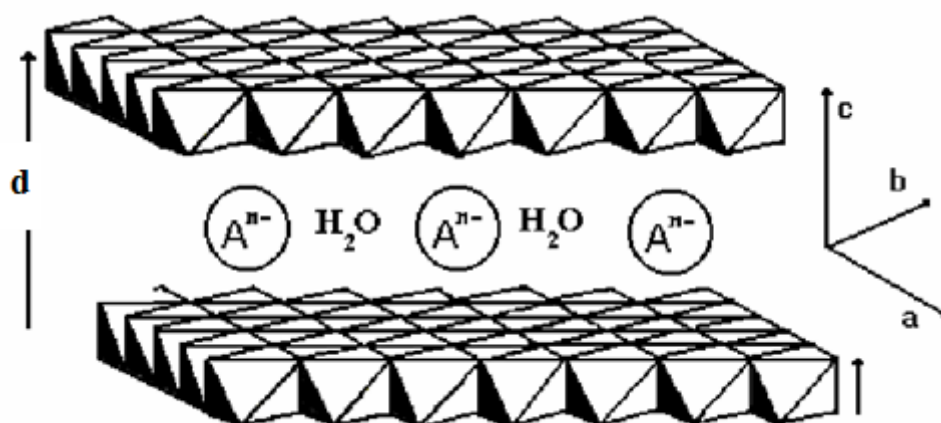
### **1.2.7 Hidrotalcites**

A hidrotalcite (hidroxicarbonato de magnésio e alumínio) é um mineral que pertence à família das argilas aniónicas. As argilas dividem-se em dois principais grupos: catiónicas, são mais frequentes na natureza e aniónicas, menos frequente na forma natural, mas relativamente simples de sintetizar. Argila aniónica é um termo utilizado para designar os hidróxidos duplos laminares (HDLs) que contém espécies aniónicas no seu domínio interlamelar. Estes compostos apresentam a seguinte fórmula geral:



Onde  $M^{2+}$  representa os cátions metálicos divalentes (geralmente Mg, Fe, Co, Ni ou Zn),  $M^{3+}$  os cátions trivalentes (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni),  $A^{n-}$  são os aniões com n cargas negativas das lamelas e  $x = M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$  e pode variar entre 0,1-0,5 (Vaccari, 1998, Newman, 1998 e Crepaldi *et al.*, 1998).

As unidades lamelares são formadas por octaedros que partilham as suas arestas, nos seus centros contêm cátions metálicos e nos vértices grupos hidroxilos. A região interlamelar também contém moléculas de água, como se indica na figura 1.18. As cargas positivas das lamelas são devido a uma substituição isomórfica do  $M^{2+}$  por  $M^{3+}$  conduzindo ao excesso de carga positiva por unidade atómica substituída. Deste modo, a razão  $M^{2+}/M^{3+}$  determina a densidade da carga nas lamelas que por sua vez determina a quantidade de aniões presentes na região interlamelar e tem grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iónica. Esta razão pode variar num intervalo de 1 a 8 mas, obtém-se HDLs puros só quando a razão está entre 2 e 4. Para valores fora deste limite são obtidos hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais envolvidos. Um aumento da razão  $M^{2+}/M^{3+}$  diminui a cristalinidade do material e dificulta as propriedades de troca iónica. Quanto menor for esta razão, maior é a densidade de carga nas lamelas e, consequentemente, maior a capacidade de troca.



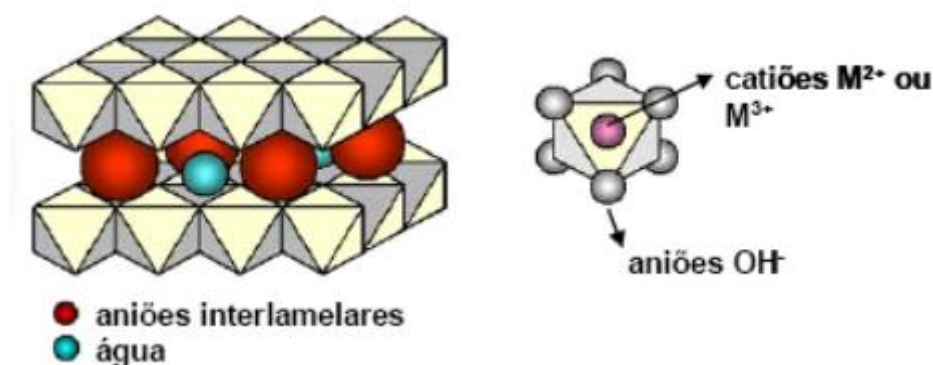
**Figura 1.18-** Representação esquemática da estrutura das argilas aniônicas, em que **a** representa a distância entre dois cátions metálicos, **c** varia de acordo com o tamanho do anião e o grau de hidratação e **d** a distância interlamelar.

Uma grande variedade de HDL pode ser sintetizada através da combinação de diferentes cátions ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ ) e aniões, além da razão  $M^{2+}/M^{3+}$ , a responsável pela capacidade de troca iônica, isto é, a quantidade de aniões necessária para neutralizar todas as cargas positivas presentes nas lamelas (Newman *et al.*, 1998).

Uma propriedade bastante interessante de algumas argilas aniônicas é a sua capacidade de recuperar a estrutura lamelar, após uma etapa de decomposição térmica, na qual é formado um oxi-hidróxido misto, pela simples adição do produto de decomposição em água ou uma solução aquosa contendo um anião de interesse (Miyata, 1980). Tal propriedade é conhecida como Efeito Memória. Contudo, este efeito só é observado até determinadas temperaturas de tratamento térmico, após as quais a decomposição térmica se torna irreversível, devido à formação de fases estáveis como o óxido misto  $M^{2+}M_2^{3+}O_4$  e o óxido  $M^{2+}O$ . As temperaturas de tratamento dependem dos metais precursores da estrutura e dos aniões presentes na região interlamelar da argila (Crepaldi *et al.*, 1998).

#### 1.2.7.1 Estrutura

A estrutura dos compostos tipo hidrotalcites (figura 1.19) pode ser comparada à da brucite,  $Mg(OH)_2$ , onde as lamelas são neutras, com o cátion de magnésio localizado no centro do octaedro e os aniões hidroxilos nos vértices. Os octaedros são unidos pelas arestas, formando lamelas infinitas. Estas lamelas neutras são mantidas coesas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogénio (Zhang *et al.*, 2004).



**Figura 1.19-** Representação esquemática da estrutura do tipo da hidrotalcite.

Quando um dado número de iões  $Mg^{2+}$  é isomórficamente substituído por iões trivalentes com raio iónico semelhante ao do  $Al^{3+}$ , uma carga residual positiva é gerada na lamela do tipo da brucite. Um grande número de aniões, orgânicos e inorgânicos, pode ocupar a região interlamelar, como é possível visualizar na tabela 1.8. A estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas, com aniões ocupando a região interlamelar é comum a todos os HDLs (Crepaldi *et al.*, 1998).

Os aniões e as moléculas de água localizados na região interlamelar distribuem-se de uma forma desordenada, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas. Os hidróxidos estão ligados ao grupo  $CO_3^{2-}$  directamente ou através de ligações de hidrogénio das moléculas de água. Os grupos carbonatos estão ligados na posição horizontal dentro da lamela e as moléculas de água estão fracamente ligadas a eles, por isso estas moléculas podem ser eliminadas sem destruir a estrutura da lamela (Crepaldi *et al.*, 1998).

Na estrutura dos compostos do tipo hidrotalcite, os catiões metálicos devem apresentar coordenação octaédrica, o que limita o raio iónico entre 0,50 e 0,74 Å. Catiões com raio maiores podem ser utilizadas mas, neste caso o arranjo octaédrico é instável (Cavani *et al.*, 1991).

**Tabela 1.8-** Algumas espécies de aniões interlamelares. (Crepaldi *et al.*, 1998)

Halogenetos	( $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ )
Oxo-aniões	( $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $CrO_4^{2-}$ )
Aniões complexos	( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , $[NiCl_4]^{2-}$ )
Polioxometalatos	( $V_{10}O_{28}^{6-}$ , $Mo_7O_{24}^{6-}$ )
Aniões orgânicos	(alquilsulfatos, carboxilatos, porfirinas)

#### 1.2.7.2 Métodos de preparação das hidrotalcites

Os HDLs podem ser sintetizados por vários métodos (síntese directa ou indirecta) adoptados em função da composição requerida. Os principais métodos directos para

síntese de HDLs são: método de sal-base, também chamado de co-precipitação (pode ser a pH variável ou constante), método de sal-óxido e a síntese hidrotermica, sendo este último o menos utilizado. Os métodos para síntese indirecta envolvem a substituição do anião interlamelar de um HDL precursor e são os seguintes: troca iónica directa em solução, troca iónica do anião interlamelar do precursor em meio ácido e regeneração do precursor calcinado em meio contendo o anião a ser substituído (Newman *et al.*, 1998 e Khan *et al.*, 2002). Neste trabalho far-se-á referência apenas ao método de co-precipitação porque é o que vai ser utilizado.

### ***Método de coprecipitação***

O método de coprecipitação pode efectuar-se a pH constante ou variável. O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions, divalente e trivalente, a uma solução contendo hidróxido e o anião a ser intercalado. Algumas condições como concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, pH final da suspensão formada, velocidade de agitação e temperatura da mistura devem ser controladas. O controlo da temperatura e do pH são necessários para prevenir a formação de outras fases como por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. A precipitação é seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material. No método de coprecipitação a pH constante, são adicionados as soluções dos sais dos cátions e a solução alcalina em simultâneo. Este método necessita de um potenciometro para controlar o pH. Neste método existe maior homogeneidade na mistura e maior versatilidade quanto ao controlo das condições porém, o seu custo é mais elevado devido à necessidade de utilização destes equipamentos. (Crepaldi *et al.*, 1998 e Reichle, 1986)

#### **1.2.7.3 Propriedades das hidrotalcites**

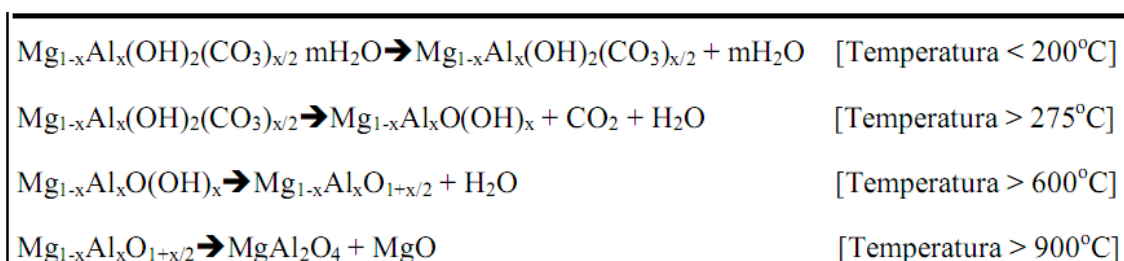
##### ***Estabilidade térmica***

Os materiais do tipo hidrotalcite têm sido utilizados como catalisadores heterogéneos devido à grande superfície básica que apresentam, após sofrerem calcinação. A calcinação geralmente é caracterizada por transições endotérmicas que dependem qualitativamente e quantitativamente de factores tais como, a natureza e quantidade

relativa de catiões, tipo de anião, atmosfera de calcinação e estrutura obtida através da síntese (Cavani *et al.*, 1991).

Quando estes materiais são tratados termicamente, a sua decomposição ocorre em etapas. As moléculas de água interlamelar são perdidas reversivelmente quando a hidrotalcite é aquecida à temperatura ambiente até 200 °C aproximadamente. Acima dos 200°C até cerca de 400 °C ocorre a decomposição de parte dos iões hidróxido e iões carbonato intercalados em H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, respectivamente, com formação do óxido hidróxido [Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O(OH)<sub>x</sub>]. O aquecimento acima de 400 °C até 600 °C aproximadamente, resulta na decomposição dos restantes iões hidróxido com formação de óxidos duplos [Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>1+x/2</sub>]. Quando a temperatura de aquecimento é maior do que 900°C observa-se a formação irreversível de duas fases, uma MgO e outra do tipo MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que são identificadas quando analisadas por difracção de raios X (Reichle, 1986).

A figura 1.20 resume os resultados obtidos num estudo realizado por Reichle e colaboradores ao analisarem HDLs do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub> na forma original e calcinada a 400 °C. Neste estudo constataram um aumento da quantidade dos poros e uma diminuição dos seus diâmetros quando o material foi calcinado.



**Figura 1.20-** Decomposição térmica dos HDLs Mg/Al-CO<sub>3</sub>, (Reichle, 1986).

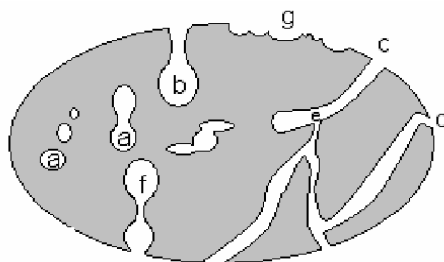
Os óxidos mistos, formados após calcinação dos hidróxidos duplos lamelares, apresentam algumas propriedades interessantes, tais como: elevada área superficial, efeito sinérgico entre os elementos (o que favorece o desenvolvimento de propriedades básicas) e o efeito memória (que permite a regeneração da estrutura original, sob condições não muito exigentes) (Vaccari, 1998).

### Porosidade e área superficial específica

A porosidade e a área superficial específica estão intimamente ligadas e são de grande importância para aplicabilidade dos HDLs como catalisadores.

O tratamento hidrotérmico assim como, o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (no método de coprecipitação) e a concentração das soluções utilizadas afetam a área superficial específica. Estes factores afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas formadas influenciando assim a área superficial do produto (Crepaldi *et al.*, 1998 e Reichle, 1986). No estudo realizado por Reichle e colaboradores, constataram um aumento da quantidade dos poros e uma diminuição dos seus diâmetros quando o material foi submetido a uma temperatura de calcinação de 400 °C. Para o material calcinado, esta quantidade de poros corresponde a 60% da área superficial, portanto a calcinação do material causa um aumento significativo na sua área superficial.

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a um fluido externo. Na figura 1.21 representam-se vários tipos de poros abertos (b, c, d, e, f) e fechados (a). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica.



**Figura 1.21**-Representação dos diferentes tipos de poro: (a) fechados, (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndricos, (d) afunilados, (e) interconectados, (f) irregulares. A letra (g) representa a rugosidade da superfície.

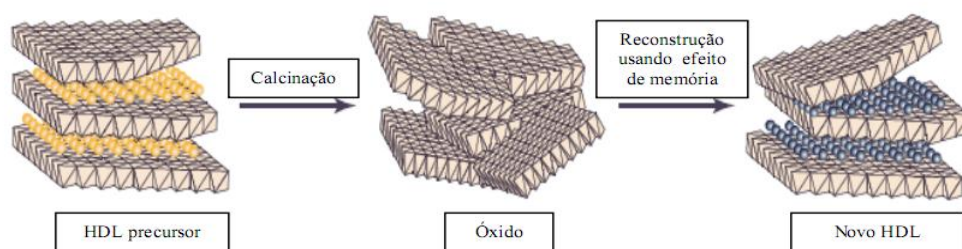
A IUPAC recomenda uma classificação para a gama de tamanho, considerando as propriedades de adsorção. Assim, têm-se: microporos (< 2 nm); mesoporos (2 nm a 50nm) e macroporos (> 50 nm). (Rouquerol *et al.*, 1994)



### Efeito de memória

Esta propriedade refere à capacidade de regeneração da estrutura original dos HDLs após decomposição térmica pela simples adição de uma solução aquosa, contendo aniões passíveis de serem intercalados, ao produto final. O “efeito memória” é muitas vezes utilizado para indicar a capacidade de reconstituição da estrutura do material a partir da decomposição térmica. Esta propriedade depende muito da temperatura de calcinação. Acima dos 600 °C os HDLs perdem esta propriedade, devido à decomposição completa dos iões hidróxido, com a formação de fases cristalinas estáveis de óxidos (Vaccari, 1998 e Newman *et al.*, 1998).

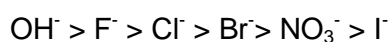
O óxido misto obtido por calcinação é rehidratado, recuperando a estrutura original e uma quantidade de aniões deve ser intercalada para manter a electroneutralidade (figura 1.22). Este processo é acompanhado por um aumento de pH da solução.



**Figura 1.22-** Representação da propriedade “efeito de memória”. (Gimenez *et al.*, 2006)

### Capacidade de troca iónica

Os HDLs contendo aniões inorgânicos simples, possuem uma capacidade de troca iónica muito investigada. A facilidade de troca de aniões monovalentes presentes em solução segue a seguinte ordem:



Os aniões divalentes como o  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  apresentam selectividade maior que os aniões monovalentes. Geralmente, a reacção de troca iónica é realizada pela dispersão do hidróxido de cadeia dupla precursor em solução aquosa, contendo

excesso do anião de interesse, que será intercalado. O pH da solução é determinante neste processo, pois pode favorecer ou não a troca, e tem de ser compatível com a gama de estabilidade do hidróxido de cadeia dupla precursor e com a do anião (Khan *et al.*, 2002 e Miyata, 1983).

#### **1.2.7.4 Aplicações das hidrotalcites**

Os HDLs podem apresentar uma grande variedade de aplicações. Como são facilmente sintetizados e a um custo relativamente baixo, um grande número destes compostos são aplicados como adsorventes, permutadores iónicos, carregadores de fármacos e catalisadores.

Segundo Bastiane *et al.*, os óxidos mistos são utilizados na catálise de reacções orgânicas, na produção de química fina em perfumes e sabonetes. Substituem as bases mais comuns de metais alcalinos e alcalinos terrosos, sais de amónio entre outros, devido à facilidade de separação, possibilidade de reutilização e questões ambientais. Como já foi referido anteriormente, foram já efectuados alguns estudos da utilização de hidrotalcites na síntese de biodiesel.

#### **1.2.8 Purificação de biodiesel**

Concluída a reacção, o produto formará duas fases líquidas e uma fase sólida se for usado um catalisador heterogéneo que é recuperado por filtração. A fase inferior será uma mistura da glicerina com o álcool que não reagiu e a fase superior será constituída pelos ésteres (biodiesel). A purificação de biodiesel é um processo que consiste basicamente em três etapas:

- Separação
- Lavagem
- Secagem

Na 1ª etapa, após a filtração, as fases líquidas são transferidas para uma ampola de decantação onde permanecem em repouso por um determinado tempo (aproximadamente 12 horas) e o glicerol é separado do biodiesel por gravidade. A separação é muito importante porque numa mistura típica do produto da reacção de transesterificação, para além dos produtos esperados (éster e glicerina) pode conter

outros produtos como monoglicerídeos, diglicerídeos, álcool e catalisador em diferentes concentrações.

A glicerina no combustível pode causar problemas durante o armazenamento e no sistema de injeção e aumentar a emissão de aldeídos. Os triglicéridos podem causar a formação de depósitos no motor (Mittelbach *et al.*, 1996).

Após a separação do biodiesel da glicerina, segue-se a etapa de lavagem onde, são eliminadas impurezas presentes como, catalisador, excesso de álcool, glicerina livre residual, sais de ácidos gordos, tri, di e monoglicéridos de forma a atender as especificações regulamentadas (Agarwal, 2007).

A secagem do biodiesel pode ser realizado no equipamento rota vapor ou por aquecimento do biodiesel a uma temperatura suficiente para ocorrer a evaporação da água e possíveis resíduos de metanol, ou ainda, utilizando uma substância desumidificadora como, por exemplo, resina de troca iônica. Após a secagem, o biodiesel deve apresentar-se como um líquido transparente (Agarwal, 2007).

### **1.2.9 Biocombustíveis de segunda geração**

Actualmente os óleos vegetais são principais matérias-primas renováveis utilizadas na produção de biocombustíveis. Através da reacção de transesterificação dos óleos com metanol é produzido o biodiesel. A utilização generalizada de biocombustíveis dependerá do desenvolvimento de novas tecnologias para produzir combustíveis, de alta qualidade e economicamente viáveis, a partir de matérias-primas biológicas.

Neste sentido, vários estudos têm sido realizados para encontrar diferentes vias de processamento de conversão de óleos vegetais em combustível de alta qualidade com total compatibilidade com os derivados de petróleo. O processo HDI é uma das soluções encontradas na resolução deste problema.

#### **Processo HDI**

Um processo de saturação do catalisador, englobando hidrogenação, descarboxilação e isomerização (HDI), transforma as matérias-primas renováveis contendo triglicéridos e ácidos gordos num combustível com elevada qualidade. Este combustível, designado de “diesel verde”, é um combustível sem enxofre e aromáticos e tem um elevado índice de cetano (Kalnes *et al.*, 2007). Ao contrário dos ésteres metílicos de

ácidos gordos, as propriedades do diesel verde não dependem da origem do óleo e os biocombustíveis totalmente desoxigenada são facilmente misturados com o diesel mineral.

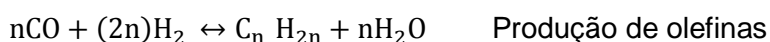
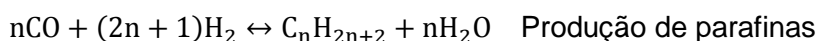
Ainda no contexto da produção de biocombustíveis, a biomassa vegetal aparece como um grande potencial. o termo 'biomassa vegetal' refere-se principalmente ao material celulósico, pois existe grande quantidade de materiais baratos não alimentares provenientes das plantas. É uma forma sustentável em que a contribuição do carbono é neutro ou até mesmo negativo na emissão do CO<sub>2</sub>. (Gomez *et al.*, 2008). A biomassa pode ser convertida em biocombustíveis líquidos através de processos como gaseificação, processo de Fischer-Tropsch (referida neste trabalho) ou por hidrólise e fermentação.

### ***Gaseificação - processo Fischer-Tropsch***

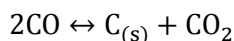
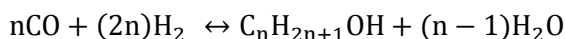
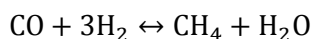
O material lignocelulósico é gaseificado produzindo o gás de síntese que por sua vez é transformado em hidrocarbonetos líquidos, com uma distribuição ampla de pesos moleculares, que vão desde os gases até às ceras passando pela gasolina, o querosene e o gasóleo. Geralmente os processos que operam a altas temperaturas produzem maioritariamente gasolinas olefínicas enquanto que a temperaturas baixas produzem principalmente gasóleos parafínicos (Balat, 2006).

O processo de conversão do gás de síntese em combustíveis líquidos sobre um catalisador de metal de transição é conhecido por *Fischer-Tropsch*.

As principais reacções deste processo são as seguintes:



como reacções secundárias, indesejáveis têm-se as seguintes:

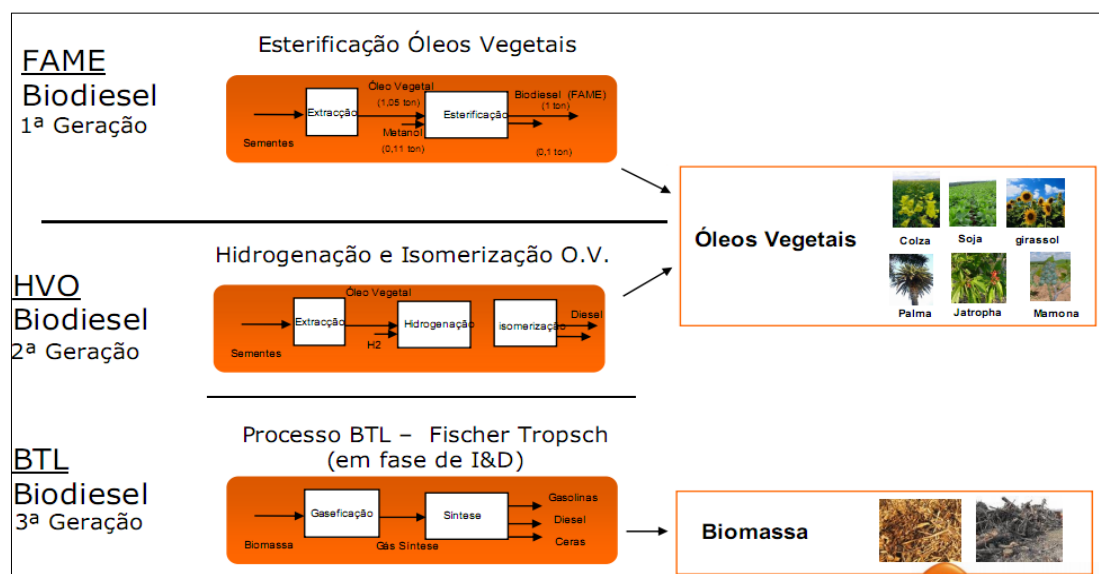


em que  $n$  é um número inteiro positivo.

O combustível obtido tem baixo teor de enxofre e é basicamente constituído por hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear. Também são formados hidrocarbonetos

ramificados e álcool primário mas, em pequenas quantidades. A distribuição de produtos obtidos a partir do processo FT incluem hidrocarbonetos leves metano ( $\text{CH}_4$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) e etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), GLP ( $\text{C}_3\text{-C}_4$ ), propano ( $\text{C}_3$ ), o butano ( $\text{C}_4$ ), gasolina ( $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ ), óleo diesel ( $\text{C}_{13}\text{-C}_{22}$ ) e cera ( $\text{C}_{23}\text{-C}_{33}$ ) (Rout *et al.*, 2009).

A figura 1.23 exemplifica a comparação das diferentes vias de produção de biocombustíveis.



**Figura 1.23-** Comparação das diferentes vias de produção de biocombustíveis. (adaptado de Galp energia)



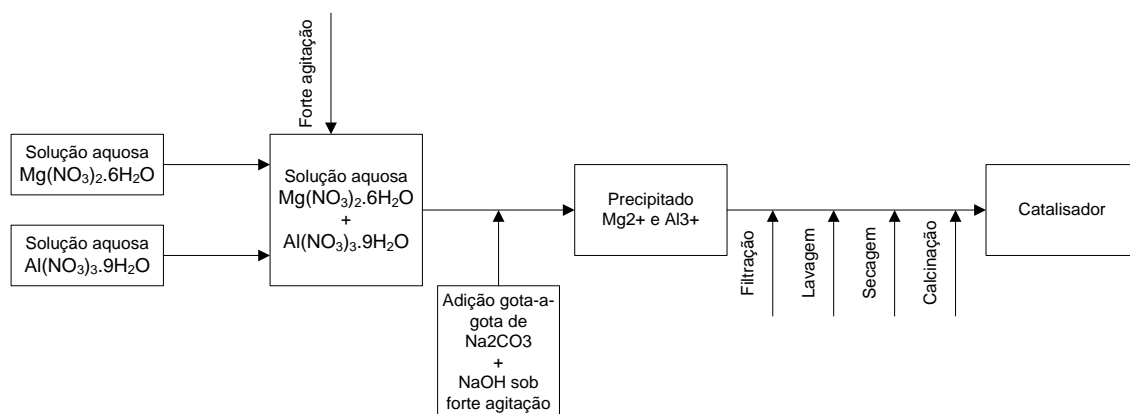
## 2 Trabalho experimental

Neste capítulo serão abordadas técnicas e procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores hidrotalcites, assim como a sua utilização nos sistemas de reação e de análise, na produção e caracterização do biodiesel.

### 2.1 Preparação dos catalisadores

As hidrotalcites  $\text{Mg-Al-CO}_3$  foram preparadas pelo método de co-precipitação, seguindo o procedimento experimental descrito por Barakos *et al.*, devido à sua simplicidade na preparação e à disponibilidade de informação. A representação esquemática do procedimento utilizado na preparação dos catalisadores encontra-se na figura 2.1.

Foram preparadas hidrotalcites cujo as razões molares  $\text{Mg/Al}$  variaram de 1 a 4. Sendo que para a razão molar  $\text{Mg/Al} = 2$  foram sintetizados dois catalisadores com diferentes quantidades de  $\text{NaOH}$ .



**Figura 2.1-** Representação esquemática de preparação do catalisador pelo método de co-precipitação.

As hidrotalcites foram sintetizadas a partir de duas soluções aquosas. A primeira solução contendo nitrato de magnésio hexahidratado (SIGMA-ALDRICH, 97% pureza mínima) e nitrato de alumínio nonahidratado (SIGMA-ALDRICH,  $\geq 98\%$  pureza) e a

segunda solução contendo hidróxido de sódio e carbonato de sódio decahidratado (MERCK, 99,5% mínimo). As quantidades utilizadas na preparação das soluções variaram conforme a razão molar Mg/Al e estão apresentadas na tabela 2.1.

**Tabela 2.1-** Massa, em gramas, de reagentes utilizados na preparação das soluções aquosas para a síntese das hidrotalcites com diferentes razões molares Mg/Al.

Catalisador	Razão molar	1ª Solução			2ª Solução		
		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Vol. H <sub>2</sub> O (ml)	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vol. H <sub>2</sub> O (ml)
HT1	1	25,9	38,28	70	14,14	10,01	100
HT2A	2	25,9	19,14	70	14,14	10,01	100
HT2B		25,9	19,14	70	7,07	10,01	100
HT3	3	25,9	12,76	70	14,14	10,01	100
HT4	4	25,9	9,57	70	14,14	10,01	100

Sobre a primeira solução, foi adicionada muito lentamente (gota a gota), sob forte agitação mecânica e à temperatura ambiente, a segunda solução. Durante a adição observou-se a formação de pequenos flocos brancos que foram aumentando e aglomerando à medida que se ia adicionando a segunda solução. Após a adição, a mistura, com um aspecto leitoso, permaneceu sob forte agitação mecânica durante cerca de 16 h a 65 °C. O pH após a adição situou-se entre 8 e 10, no catalisador HT2B, tendo sido superior a 11 nos outros catalisadores.

O produto obtido foi submetido a uma filtração (filtração muito lenta) seguida de lavagem com água desionizada até o pH se situar próximo de 7. O bolo resultante foi seco na estufa durante 24 horas aproximadamente, a 105 °C.

Após a secagem, foi possível visualizar a estrutura típica em camadas de hidrotalcites, como mostra a figura 2.2a. De seguida foi realizada a trituração com a ajuda de um almofariz obtendo um pó branco que posteriormente foi usado como catalisador no processo de transesterificação para a produção de biodiesel. As amostras do catalisador foram utilizadas, no processo de transesterificação, tanto na forma calcinada (a 400 °C, 507 °C e 700 °C) como na forma não calcinada.

A calcinação decorreu na mufla (Nabertherm, 30-3000 °C), existente no Laboratório do Centro de Estudos de Eng.<sup>a</sup> Química do ISEL, durante 5 horas a 400 °C, 507 °C, 700 °C e ainda a 900 °C. A rampa de aquecimento foi programada para 5 °C/ min. A figura 2.2 apresenta o catalisador após a secagem (a) e após uma calcinação (b).





**Figura 2.2** Hidrotalcite: a) após secagem e b) após uma calcinação

## **2.2 Caracterização dos catalisadores**

Para a caracterização das hidrotalcites, utilizaram-se os seguintes métodos de análise: Termogravimetria-Calorimetria diferencial de varrimento, Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier, Microscopia electrónica de varrimento (SEM), Difracção de Raios X e determinação da área específica pelo método da isotérmica BET.

### **2.2.1 Termogravimetria- Calorimetria diferencial de varrimento, TG-DSC**

A termogravimetria permite medir o comportamento de uma substância em função da temperatura, sendo por isso, um sistema com amplo campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais.

A DSC é a técnica de análise térmica, na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância em estudo e a um material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

A análise termogravimétrica-calorimetria diferencial de varrimento (TG-DSC) das hidrotalcites foi realizada no analisador termogravimétrico TG-DSC, NETZSCH STA 409 PC, existente no Laboratório de Química Orgânica, do Departamento de Eng.<sup>a</sup> Química do ISEL. As amostras foram submetidas numa gama de aquecimento dos 26 °C aos 530 °C em atmosfera de azoto.

### **2.2.2 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR)**

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotómetro FT-MIR da BOMEM FTLA2000-100, equipado com uma fonte de luz de SiC e um detector DTGS, existente no Laboratório de Biodiesel do Centro de Processos Químicos do Instituto Superior Técnico. Os espectros MIR foram traçados utilizando um *software* BOMEM Grams/32 no modo normal na gama de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $16\text{ cm}^{-1}$  e o número de varrimentos de 64 scans por espectro.

### **2.2.3 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)**

A caracterização por SEM das amostras, frescas e após a reacção, foi realizada num microscópio electrónico de varrimento JEOL, modelo JSM 5310, existente no Instituto Pedro Nunes, em Coimbra, (E= 30 Kv).

### **2.2.4 Difracção de Raios X**

A difracção de Raios X é uma ferramenta muito importante na determinação de estruturas cristalinas. Sendo a hidrotalcite um catalisador com estrutura semi-cristalina foi utilizada esta técnica para caracteriza-la na sua forma calcinada bem como após as etapas reaccionais.

As amostras foram analisadas num difractómetro de raios X PHILIPS, X'PERT, existente no Instituto Pedro Nunes, em Coimbra, usando a geometria de Bragg-Brentano. A análise foi realizada na gama  $2\theta = 20\text{-}100^\circ$ , com uma escala de  $0.025^\circ$  e um tempo de aquisição de  $0.5\text{s}/^\circ$ . As fases observadas foram indexadas por comparação com as distâncias indicadas no ICDD (International Centre for Diffraction Data).

### **2.2.5 Determinação da área específica pelo método BET**

A determinação da área superficial específica BET, volume específico e diâmetro médio de poros foi realizada através de dados de adsorção e dessorção de azoto a -196°C. Foi utilizado um equipamento existente no Instituto Pedro Nunes, em Coimbra.

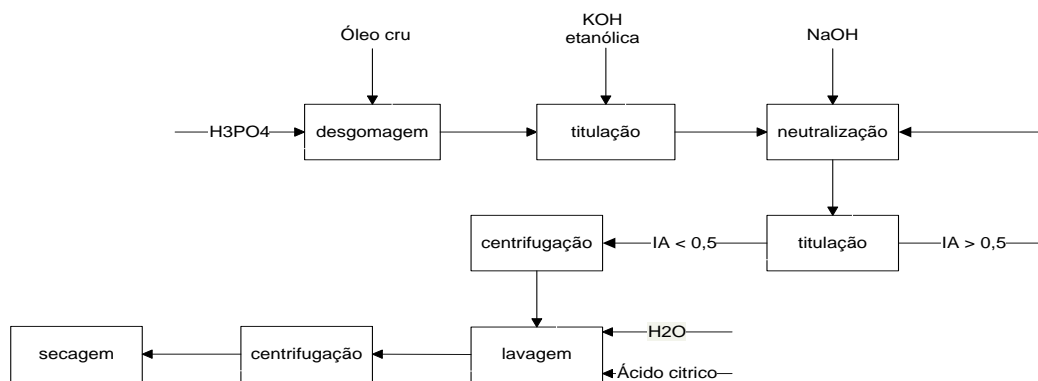
## **2.3 Produção de biodiesel**

O biodiesel foi produzido através da reacção de transesterificação de óleos vegetais de diferentes origens, com um álcool na presença das hidrotalcites anteriormente preparadas.

Foram utilizados óleos vegetais refinados de, soja (OliSoja, Sovena), girassol (Fula, Sovena) e uma mistura de óleos vegetais com óleo de soja geneticamente modificado (Lindouro, CIDACEL). Ainda foram utilizados óleo usado de frituras caseiro e óleo de soja cru que foi submetido a um pré-tratamento (descrito no ponto 2.3.1) antes de ser utilizado na reacção. O álcool utilizado foi o metanol (SIGMA-ALDRICH,  $\geq 99,8\%$  mínimo,  $\leq 0,05\%$  H<sub>2</sub>O).

### **2.3.1 Pré tratamento do óleo de soja cru**

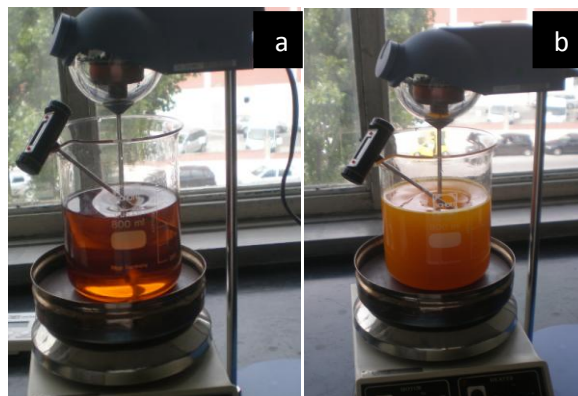
Neste trabalho experimental o óleo de soja cru, foi previamente preparado antes de ser utilizado como matéria-prima na reacção de transesterificação. Esta preparação consistiu num processo com as seguintes etapas: desgomagem, neutralização, centrifugação, lavagem e secagem. A figura 2.3 exemplifica o processo de pré-tratamento do óleo de soja cru.



**Figura 2.3-** Diagrama do processo de pré tratamento do óleo cru.

A desgomagem do óleo foi realizada mediante a adição de 0,05% (w/w) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Panreac, 85% pureza mínima) a 500 g de óleo cru. A mistura ficou sob forte agitação mecânica durante 4 h a 45 °C (figura 2.4a). Este tratamento diminuiu a viscosidade do óleo.

Após a desgomagem, recolheu-se uma pequena quantidade de amostra, cerca de 2 g, para medir o índice de acidez. A amostra recolhida foi titulada com uma solução etanólica de KOH 0,5 M, com a solução alcoólica de fenolftaleína 1% como indicador. O valor do índice de acidez permite determina a quantidade de NaOH necessária para neutralizar os ácidos gordos livres existentes na amostra.



**Figura 2.4-** Óleo desgomado (a) e óleo durante a neutralização (b).

A neutralização foi realizada adicionando uma quantidade previamente calculada de uma solução aquosa de 8% NaOH (MERCK, 99% pureza mínima) ao óleo. Esta mistura foi submetida a forte agitação mecânica durante 15 minutos a 45 °C (figura 2.4b). O óleo neutro foi novamente titulado. A neutralização e a titulação são duas operações neste processo que foram repetidas até ser encontrado o valor pretendido

para o índice de acidez que neste caso deve ser inferior a 0,5 mg KOH/g. A figura 2.5 ilustra o óleo depois da operação de neutralização.

O óleo neutro foi posteriormente submetido a uma centrifugação, para separar as gomas formadas durante a neutralização. A centrifugação foi realizada no equipamento, HERMLE-Z300, existente no Laboratório Centro de Estudos de Eng.<sup>a</sup> Química, do ISEL, a 3600 rpm durante 20 minutos. Após a separação das fases, óleo e gomas, o óleo foi transferido para uma ampola de decantação onde foi realizado o processo de lavagem.



**Figura 2.5** Óleo após neutralização.

A operação lavagem foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa foi adicionado ao óleo neutro cerca de 50 mL de solução aquosa de ácido cítrico com pH = 3,5. A mistura foi agitada e depois permaneceu em repouso até separação completa entre o óleo e o ácido. Na segunda etapa procedeu-se à lavagem do óleo com 50 mL de água. Após a separação óleo-água, o óleo foi novamente centrifugado de modo a eliminar alguns vestígios de água e outras impurezas que ainda pudessem existir.

A secagem do óleo foi realizada por aquecimento do mesmo a uma temperatura de 105°C durante aproximadamente 30 minutos.

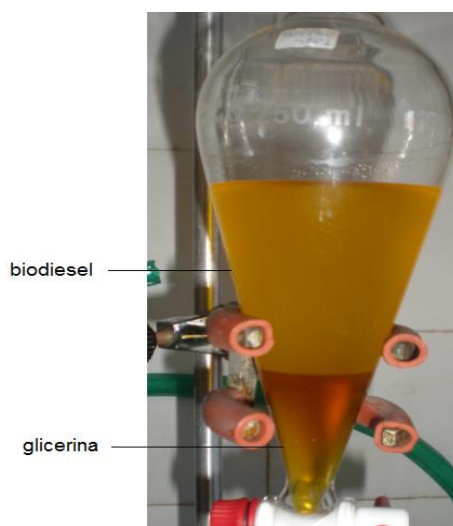
### **2.3.2 Síntese - Reacção de transesterificação**

Como referido anteriormente, o biodiesel foi obtido através da reacção de transesterificação de óleos vegetais com metanol na presença de hidrotalcites.

O reactor consistiu num balão de fundo redondo de 500 mL com três tubuladuras sendo que numa delas foi instalado um condensador de refluxo. Para a síntese de biodiesel foi adicionado 100 g de óleo no reactor, o qual foi mergulhado num banho de água aquecido por uma placa de aquecimento com agitação magnética. A temperatura foi controlada com um termopar colocado dentro do reactor. O metanol e o catalisador foram introduzidos no balão reaccional quando a temperatura do óleo se encontrava a cerca de 50 °C. As quantidades do metanol e do catalisador foram variando de acordo com as condições reaccionais pretendidas. Após a mistura a reacção foi iniciada e mantida durante 6 horas a 65 °C.

Após a reacção, a agitação foi desligada e a mistura reaccional foi filtrada a vácuo para separar as fases líquidas (éster e glicerol) da fase sólida (catalisador). Posteriormente o catalisador foi lavado com metanol e seco na estufa durante aproximadamente 18 horas a 105 °C.

A mistura reaccional líquida foi depois transferida para uma ampola de decantação onde permaneceu em repouso durante 12 horas aproximadamente. A glicerina foi separada do éster por gravidade (figura 2.6), recolhida e armazenada. A fase que permaneceu na ampola, biodiesel, foi posteriormente purificada.



**Figura 2.6** Mistura reaccional após separação das fases, biodiesel e glicerina.

### 2.3.3 Purificação de biodiesel

O biodiesel produzido passou por um processo de purificação onde foram realizados três procedimentos: lavagem, centrifugação e secagem a fim de garantir um produto com a máxima pureza. A lavagem normalmente é realizada em várias etapas com água e com um ácido fraco.

Após a separação das duas fases, realizaram-se três lavagens da fase éster, sendo duas com água desionizada e uma lavagem intermédia com a solução aquosa de ácido nítrico. Na primeira lavagem foi adicionado 15 mL de água na ampola de decantação e após uma ligeira agitação a mistura ficou em repouso até separação completa das fases água e éster. Posteriormente procedeu-se a duas novas lavagens com 10 mL de solução aquosa de ácido nítrico (1,5% w/w) e 20 mL de água desionizada, respectivamente. A figura 2.7 mostra uma decantação após uma operação de lavagem realizada com água.



**Figura 2.7** Decantação após uma das lavagens com água.

O éster foi posteriormente submetido a uma centrifugação para eliminar os vestígios da água que ainda possam existir. A centrifugação foi realizada a 3600 rpm durante 20 minutos seguindo-se o processo de secagem, o qual foi realizado por aquecimento do éster a cerca de 95 °C durante 30 minutos e com agitação magnética.

## **2.4 Caracterização analítica de biodiesel**

O biodiesel purificado foi analisado para verificar alguns parâmetros de qualidade.

A massa volúmica a 15°C foi determinada a partir da percentagem de conversão de triglicérido em éster metílico por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). O índice de iodo e de acidez foram determinados segundo as Normas EN 14111 e EN 14104 respectivamente. Foi ainda determinada a viscosidade dinâmica utilizando um viscosímetro Brookfield, Synchro-lectric Viscometer e a determinação dos metais sódio, potássio, magnésio e cálcio, foi efectuada através de um espectrofotómetro de emissão por plasma (ICP) existente na IBEROL, de acordo com a norma EN 14538.

### **2.4.1 Teor em FAME e massa volúmica a 15 °C**

O aparelho utilizado foi um espectrofotómetro, ABB BOMEM, MB160 equipado com um detector InGaAs (Índio-gálio-arsénio), existente no Lab. Biodiesel do Centro de Processos Químicos do Instituto Superior Técnico, dotado de um sistema óptico, que permite a aquisição de todos os comprimentos de onda em simultâneo e de uma fonte de luz de tungsténio-halogéneo. As informações fornecidas pelo espectrofotómetro são convertidas num espectro onde se relaciona as intensidades dos picos de absorção em função dos respectivos comprimentos de onda (ou número de ondas), as quais, através da aplicação de transformadas de Fourier e da aplicação de vários conceitos de quimiometria, se obtêm os valores previstos do teor em FAME e da massa volúmica a 15 °C das várias amostras líquidas obtidas na reacção de transesterificação.

### **2.4.2 Índice de acidez**

Segundo a Norma Europeia, EN 14104, o índice de acidez é definido como a massa, em miligramas, de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 1 grama de éster. É expresso em miligramas de KOH por grama de amostra de biodiesel.

Uma determinada quantidade de amostra é dissolvida num solvente orgânico e titulada com uma solução etanólica de KOH usando uma solução alcoólica de fenolftaleína



como indicador para detectar o ponto final da titulação. Foi utilizado como solvente, 2-propanol e como titulante a solução etanólica de KOH 0,1 M.

A 50 ml de 2-propanol adicionaram-se 3 gotas de fenolftaleína e titularam-se com a solução etanólica de KOH. O ponto final da titulação foi atingido quando a adição de uma gota de titulante produziu uma ligeira mudança de cor que persistiu pelo menos durante 15 segundos. Este solvente neutralizado diluiu 10 g de éster, pesado num erlenmayer, e este foi titulado com a solução de KOH. O volume de titulante gasto foi registado e utilizado no calculo do índice de acidez através da seguinte equação:

$$iA = \frac{56,1 \times V \times C}{m} \text{ (mg KOH/g)} \quad (6)$$

onde **V** é o volume em ml de KOH gasto na titulação, **C** é a concentração exacta em mol/l da solução etanólica de KOH, **m** é a massa em g da amostra utilizada na titulação e o número 56,1 é a massa molar de KOH.

#### 2.4.3 Índice de iodo

O índice de iodo é determinado pela quantidade de halogéneo, expressa em iodo, absorvido numa amostra e expresso em gramas de iodo por 100 gramas de FAME.

Para a sua determinação, 0,13 a 0,15 g de amostra foi dissolvida em 20 ml de uma mistura de solventes, constituída por iguais volumes de ciclohexano e ácido acético glacial, tendo sido posteriormente adicionado, cerca de 25 mL de reagente Wijs, comercial, 0,1 M. Da mesma forma foi também preparada um ensaio em branco, preparado de igual modo mas sem a adição da amostra de biodiesel.

A mistura foi colocada num local escuro durante 1 hora. Após esse tempo foi adicionado 20 mL de uma solução aquosa de 100g/L de iodeto de potássio, e 150 mL de água desionizada. Esta mistura foi titulada com uma solução aquosa de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até ao aparecimento de cor amarelada. De seguida adicionaram-se algumas gotas de solução indicadora de amido, que foi preparada de acordo com a Norma Europeia, EN 14111. A mistura que ficou com cor azul continuou a ser titulada até esta cor desaparecer.

O índice de iodo (II) foi determinado através da seguinte equação:

$$iI = \frac{12,69 \times C \times (V1 - V2)}{m} \quad (7)$$

onde **C** é a concentração da solução de tiosulfato de sódio em mol/l, **V1** e **V2** são volumes em ml gastos de tiosulfato de sódio na titulação do ensaio em branco e da amostra respectivamente, e **m** é a massa da amostra de biodiesel, em gramas.

#### 2.4.4 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática do biodiesel indica a resistência de um fluido ao escorrimento por acção da gravidade e é um dos parâmetros que a EN 14214 obriga a analisar. Este parâmetro é importante porque o funcionamento correcto dos equipamentos depende da utilização de líquidos com viscosidade apropriada.

A viscosidade dinâmica dos ésteres foi medida a 40°C usando um equipamento Brookfield Synchro-electric Viscometer. O viscosímetro rotacional foi calibrado com um fluido padrão de viscosidade da Brookfield. Os valores obtidos para a viscosidade dinâmica foram convertidos nos correspondentes valores da viscosidade cinemática através da equação 8 que representa a relação entre a viscosidade dinâmica e a viscosidade cinemática.

$$\eta = \nu \times \rho \times 10^{-3} \quad (8)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade dinâmica (cP),  $\nu$  é a viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s) e  $\rho$  é a massa volúmica (kg/m<sup>3</sup>).

Para fazer essa conversão é necessário que a massa volúmica,  $\rho$ , esteja a 40 °C. Quando a massa volúmica é determinada através do hidrómetro, sempre que a temperatura da amostra for diferente de 15 °C, temperatura de calibração do hidrómetro, aplica-se a seguinte equação de forma a corrigir o valor da massa volúmica.

$$\rho_{15} = \rho_T + 0,723(T - 15) \quad (9)$$

Onde  $\rho_{15}$  é a massa volúmica determinada a 15 °C,  $\rho_T$  é a massa volúmica a temperatura pretendida e **T** a temperatura pretendida (Baptista, 2007).

Como a massa volúmica disponível foi determinada através do NIR, foi aproximado este valor ao valor que supostamente poderia ser obtida pelo hidrómetro a 15 °C.

Através da equação 9, o valor da massa volúmica determinada a 15 °C foi convertida para o respectivo valor à temperatura de 40 °C.

#### **2.4.5 Determinação do teor de metais**

Os metais foram determinados por Espectroscopia de Emissão por Plasma (ICP), realizadas no laboratório da IBEROL, com base na Norma EN 14538, para determinação dos teores de K, Na, Ca e Mg.



### 3 Resultados e discussão

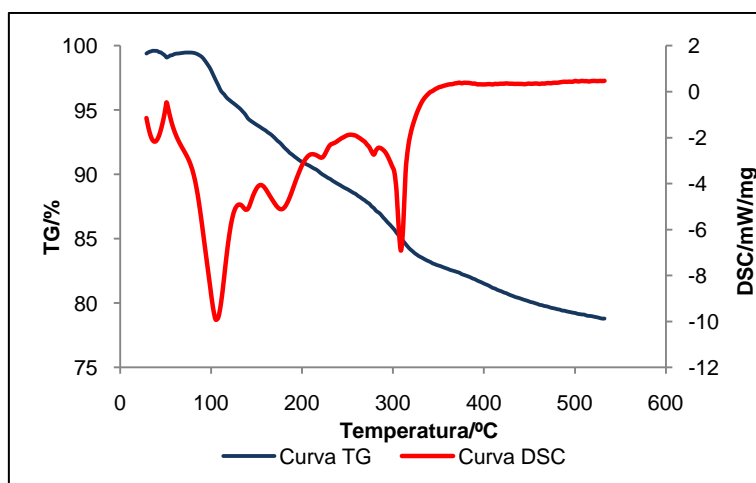
As hidrotalcites de Magnésio e Alumínio, preparadas a partir de carbonato de sódio e hidróxido de sódio, despertaram maior interesse visto que obtiveram melhores resultados na reacção de transesterificação. Por isso foram analisadas com mais detalhe.

#### 3.1 Caracterização dos catalisadores

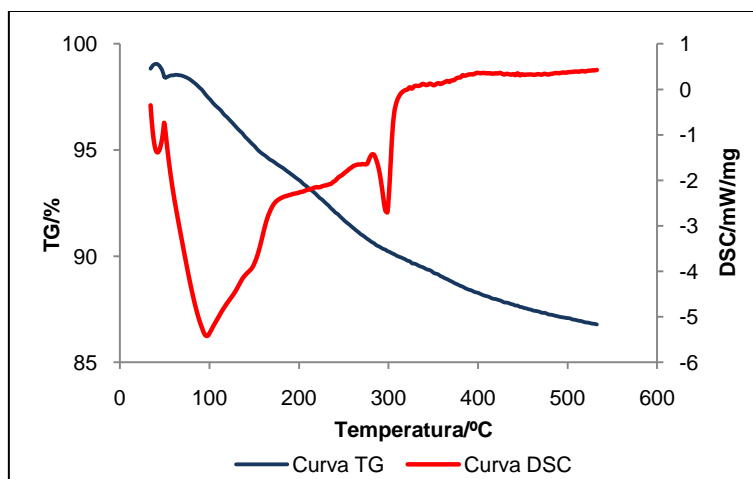
As amostras caracterizadas foram as dos catalisadores que obtiveram um rendimento em éster superior a 90%, no processo de transesterificação. Assim os catalisadores caracterizados foram HT2A e HT2B.

##### 3.1.1 Termogravimetria- calorimetria diferencial de varrimento (TG-DSC)

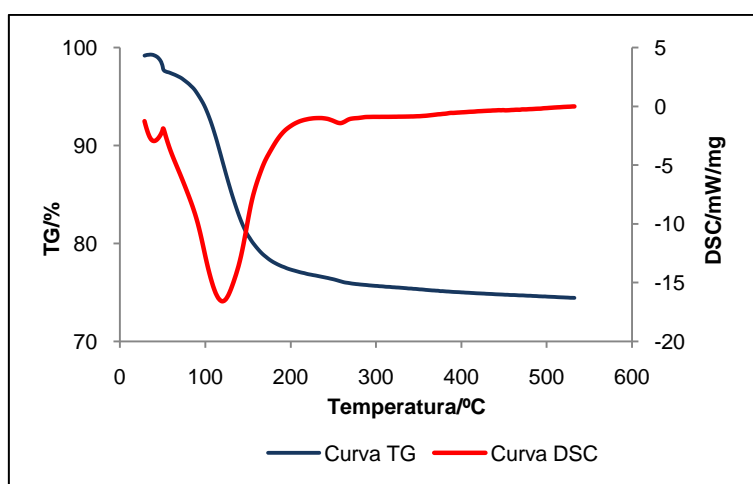
O comportamento térmico das hidrotalcites, HT2A e HT2B sem calcinação e submetidas a diferentes temperaturas de calcinação, foi avaliado recorrendo à técnica de termogravimetria-calorimetria diferencial de varrimento (TG-DSC). Os resultados estão graficamente representados nos termogramas a seguir representados.



**Figura 3.1-** Curvas TG-DSC do catalisador HT2A sem calcinação.

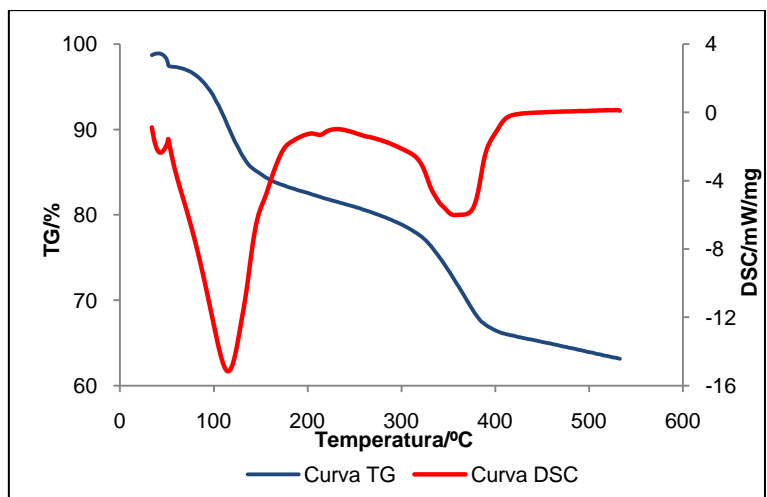


**Figura 3.2-** Curvas TG-DSC do catalisador HT2A calcinado a 507°C.

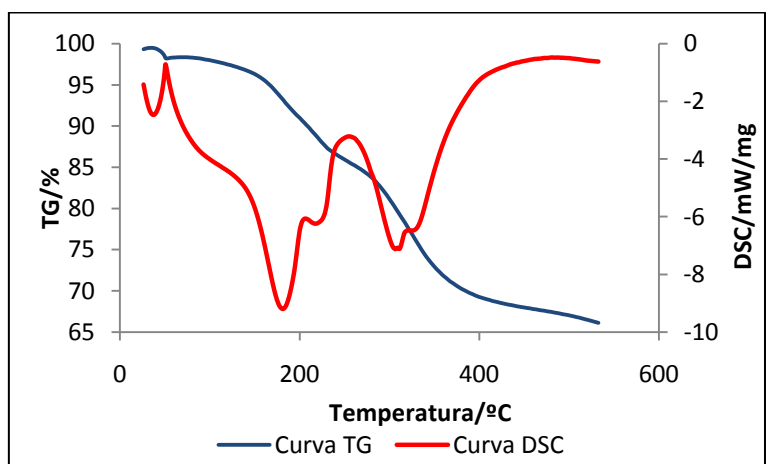


**Figura 3.3-** Curvas TG-DSC do catalisador HT2A calcinado a 900°C.

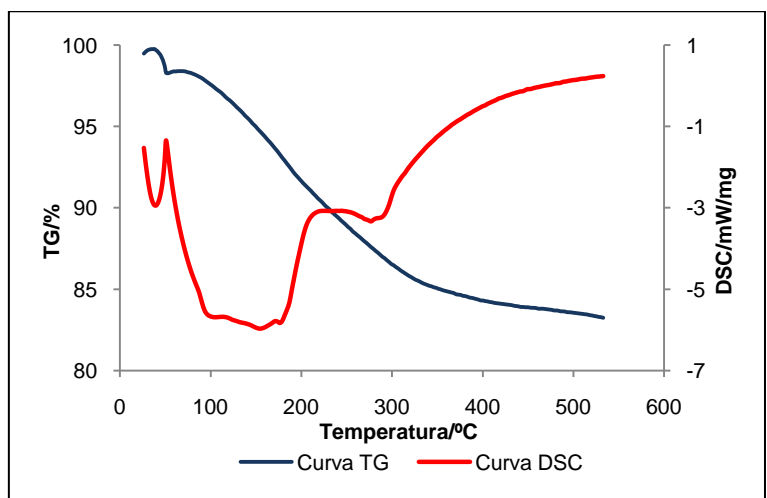
As curvas TG-DSC das amostras do catalisador HT2A sem calcinação e calcinada a 507 °C, representadas nas figuras 3.1 e 3.2, apresentam duas principais transições endotérmicas. A primeira com uma perda de massa até 200 °C aproximadamente e a segunda correspondente a uma perda acima dos 200 °C que se prolonga até 400 °C aproximadamente. Por sua vez o termograma da amostra calcinada a 900 °C (figura 3.3) indicou apenas uma transição endotérmica com uma perda de massa que vai até aos 200 °C.



**Figura 3.4-** Curvas TG-DSC do catalisador HT2B sem calcinação.



**Figura 3.5-** Curvas TG-DCS do catalisador HT2B calcinado a 507 °C.



**Figura 3.6-** Curva TG-DSC da hidrotalcite HT2B calcinada a 700 °C.

A figura 3.4 representa uma curva TG típica de uma hidrotalcite, com duas transições endotérmicas. Os termogramas das amostras do catalisador HT2B (figuras 3.4, 3.5, 3.6) apresentam uma similaridade com as amostras HT2A calcinado a 507 °C e sem calcinação, com duas transições endotérmicas. Vários investigadores associaram essas transições à perda de H<sub>2</sub>O e de CO<sub>2</sub>. A primeira transição até temperaturas de 200 °C aproximadamente corresponde à perda de água superficial e interlamelar e de CO<sub>2</sub> resultante da decomposição de parte de aniões carbonato, sem o colapso da estrutura. A segunda transição superior a 200 °C é o resultado da perda dos iões hidróxido da camada tipo brucita e dos aniões interlamelares.

A tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos em relação à massa perdida em percentagem nas duas principais transições endotérmicas e a massa total perdida durante o tratamento térmico das amostras HT2A-T e HT2B-T, em que T é a temperatura de calcinação das amostras. De acordo com os resultados, apresentados na tabela 3.1, a perda de massa total diminui com a temperatura de calcinação dos catalisadores. Mas para o catalisador HT2A calcinado a 900 °C os resultados indicam que houve uma perda de massa total de 24,8%, sendo que 21,9% foi perdida na primeira transição, indicando basicamente a perda de água superficiais. Esta amostra ficou praticamente queimada após a calcinação não sendo por isso utilizada na síntese de biodiesel.

**Tabela 3.1-** Dados termogravimétricos das amostras dos catalisadores HT2A e HT2B.

Catalisador	1ª Transição		2ª Transição		Total de massa perdida (%)	
	Temperatura (°C)	Massa perdida (%)	Temperatura (°C)	Massa perdida(%)	Temperatura final (°C)	Massa (%)
HT2A-0	199,8	8,4	321,4	7,0	532,7	20,6
HT2A-507	201,3	5,3	308,8	3,5	532,6	12,0
HT2A-900	200,4	21,9	321,4	1,8	532,7	24,8
HT2B-0	200,0	16,1	402,4	16,2	532,6	35,5
HT2B-507	241,5	12,8	360,8	14,8	532,7	33,2
HT2B-700	200,1	7,8	301,9	5,2	532,9	16,2

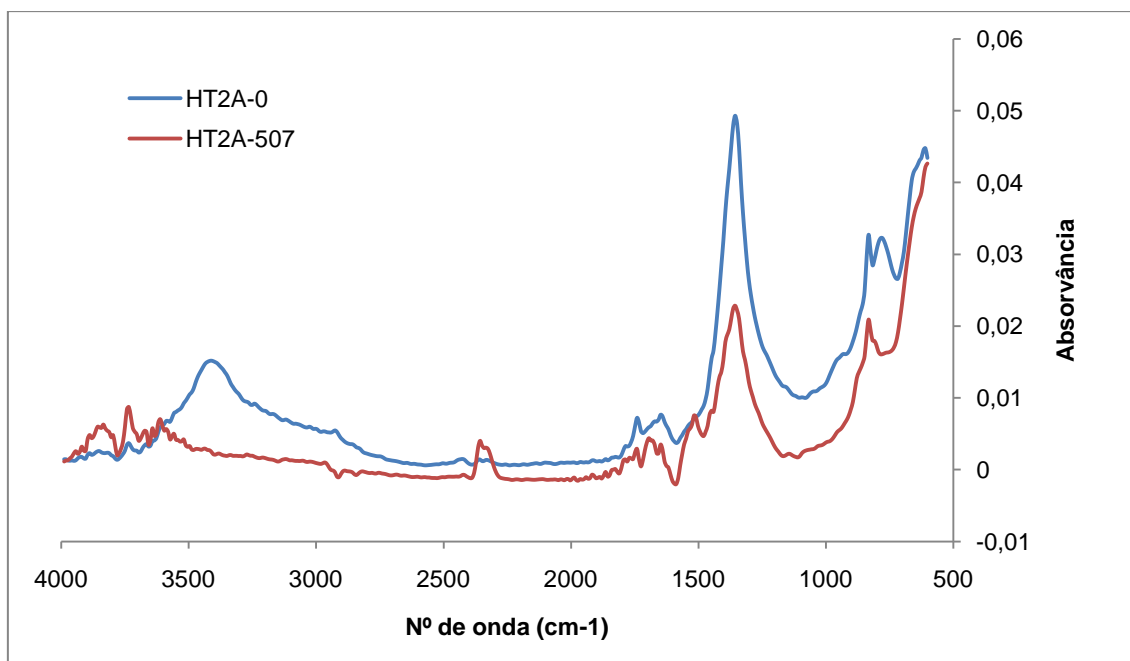


### 3.1.2 Espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR)

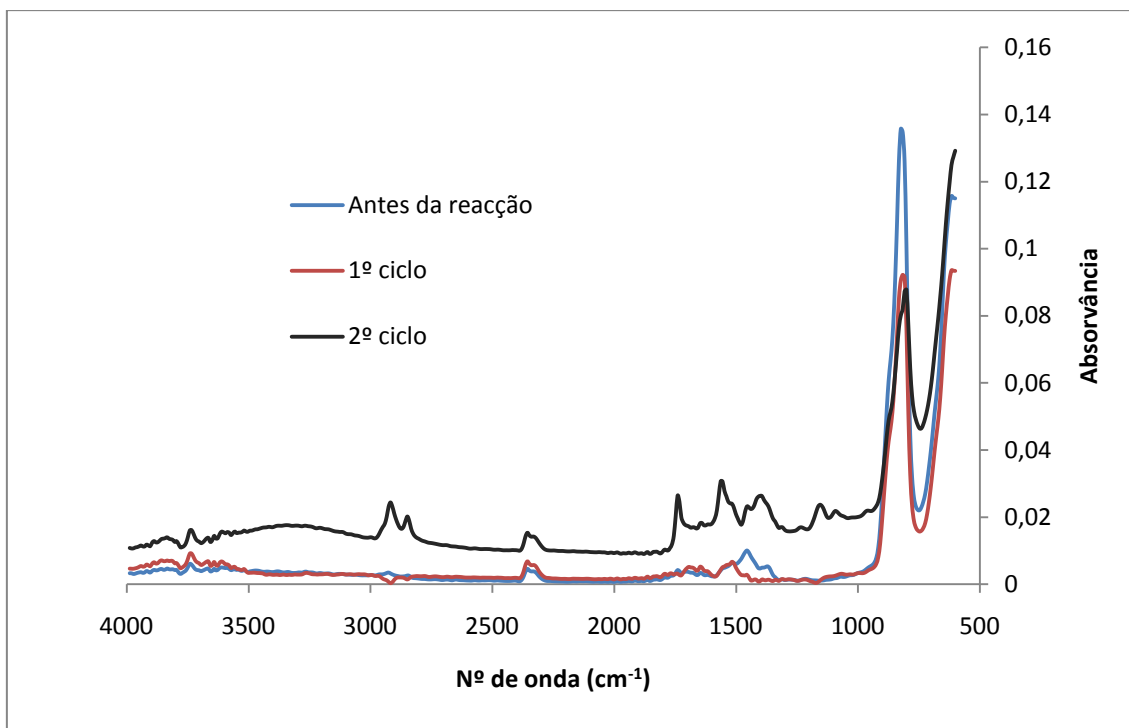
Os catalisadores HT2A e HT2B foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformadas de Fourier (FTIR) antes e após a calcinação e ainda, após algumas etapas reaccionais.

Embora a análise por espectroscopia na região do infravermelho não seja suficiente para identificar se os aniões estão intercalados na estrutura das hidrotalcites, as vibrações e distorções de certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem aproximadamente no mesmo comprimento de onda, independentemente da molécula, permitindo a obtenção de informações estruturais úteis que, juntamente com outras análises, como difracção de raios X, possibilitam uma melhor caracterização dos materiais obtidos.

Os espectros MIR apresentados na figura 3.7 mostram as bandas de absorção correspondentes às amostras de catalisadores HT2A, sem calcinação e calcinada a 507 °C. Por sua vez a figura 3.8 apresenta a absorção do catalisador HT2B calcinada a 700 °C para a amostra fresca e após o primeiro e o segundo ciclos reaccionais.



**Figura 3.7-** Espectro FTIR da hidrotalcite HT2A sem calcinação (HT2A-0) e calcinada a 507 °C (HT2A-507).



**Figura 3.8-** Espectros MIIR de HT2B calcinado a 700°C para amostra fresca e após o primeiro e segundo ciclos reaccionais.

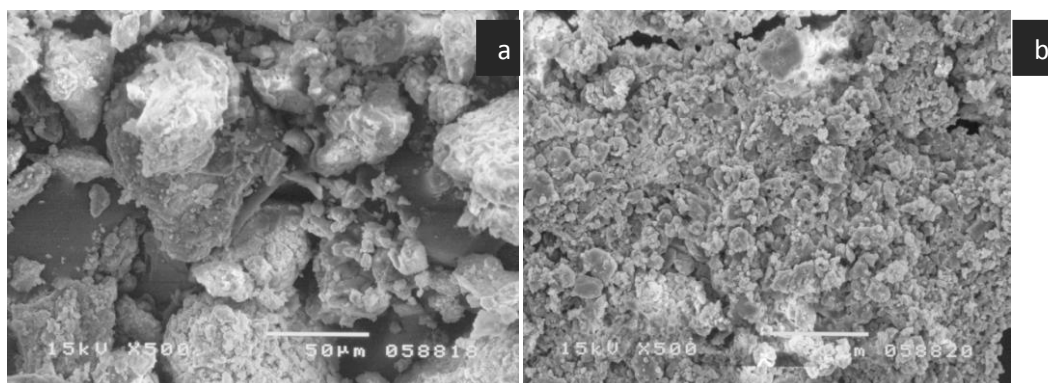
Como se pode observar na figura 3.7, o espectro da amostra do catalisador sem calcinação apresenta uma banda relativamente larga entre 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo ser devido à presença do grupo OH. Esta banda desaparece, quando o catalisador é submetido a uma temperatura de calcinação de 507°C, devido à correspondente perda de água.

A banda bem pronunciada, que se pode observar no intervalo de número de ondas entre 1270-1500  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde às vibrações do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ . A intensidade desta banda diminui nas amostras calcinadas, devido ao desaparecimento de espécies carbonatadas. Observando a figura 3.8 verifica-se que esta banda praticamente desapareceu quando o catalisador, HT2B, foi calcinado a 700 °C. Os picos a 600 e 800  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente são atribuídos às vibrações dos óxidos de Magnésio e Alumínio.

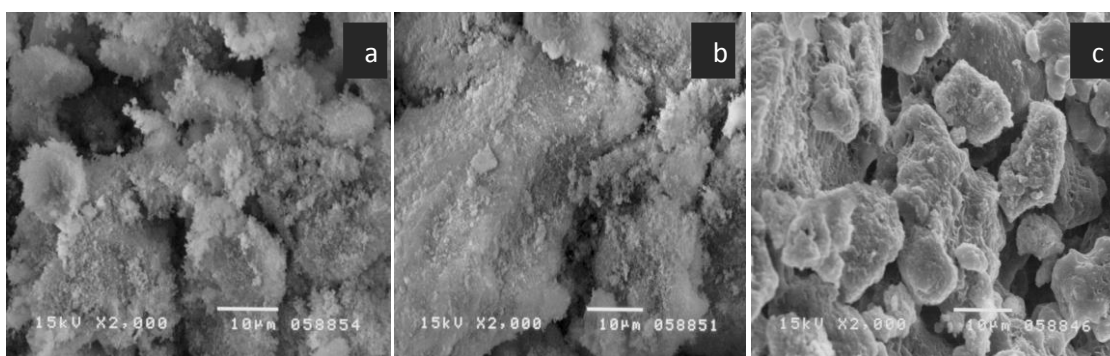
Na figura 3.8, verifica-se ainda que o espectro da amostra, após o segundo ciclo reaccional, apresenta um pico a 1740  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, que pode ser atribuído a grupos carboxílicos da matéria-prima utilizada.

### 3.1.3 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A morfologia e o tamanho das partículas foram analisados por SEM. As amostras analisadas foram as hidrotalcites HT2A calcinada a 507 °C e HT2B calcinada a 700 °C, antes e depois da reacção. As figuras 3.9 e 3.10 mostram as micrografias das amostras analisadas.



**Figura 3.9-** Micrografias SEM do catalisador HT2A calcinado a 507 °C. **a)** antes da reacção, **b)** após 2º ciclo reaccional.



**Figura 3.10-** Micrografias de HT2B calcinada a 700 °C. **a)** antes da reacção; **b)** após o 1º ciclo reaccional; **c)** após 2º ciclo reaccional.

As micrografias das amostras frescas analisadas (figuras 3.9a e 3.10a) mostraram que são formados por partículas com superfície irregular e sem uma forma bem definida. As partículas da amostra fresca do catalisador HT2A são maiores que as do catalisador HT2B. Após a reacção, as amostras apresentam partículas mais arredondadas com tamanhos das cristalites mais uniformes em relação às amostras de catalisadores frescos.

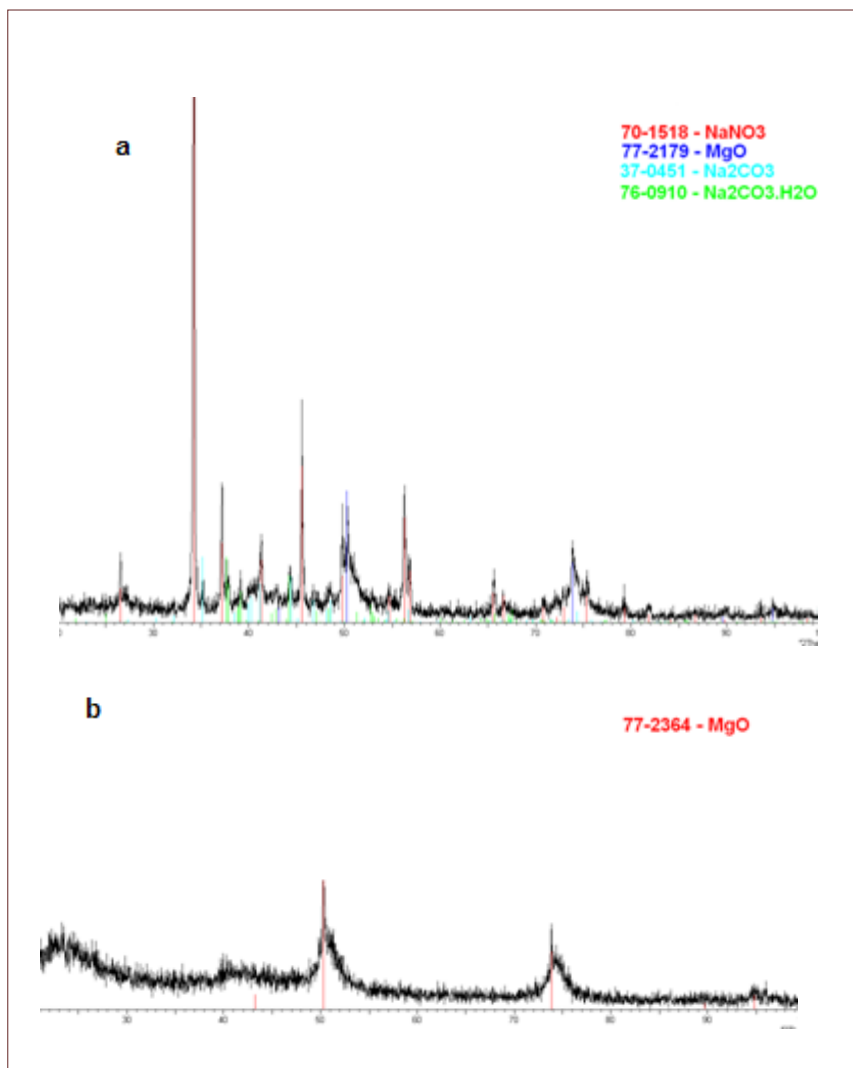
### 3.1.4 Difracção de Raios X

Os difractogramas foram traçados para as amostras de catalisadores HT2A calcinada a 507 °C e HT2B calcinada a 700 °C antes e após as etapas reaccionais. As figuras 3.11 e 3.12 apresentam os difractogramas obtidos.

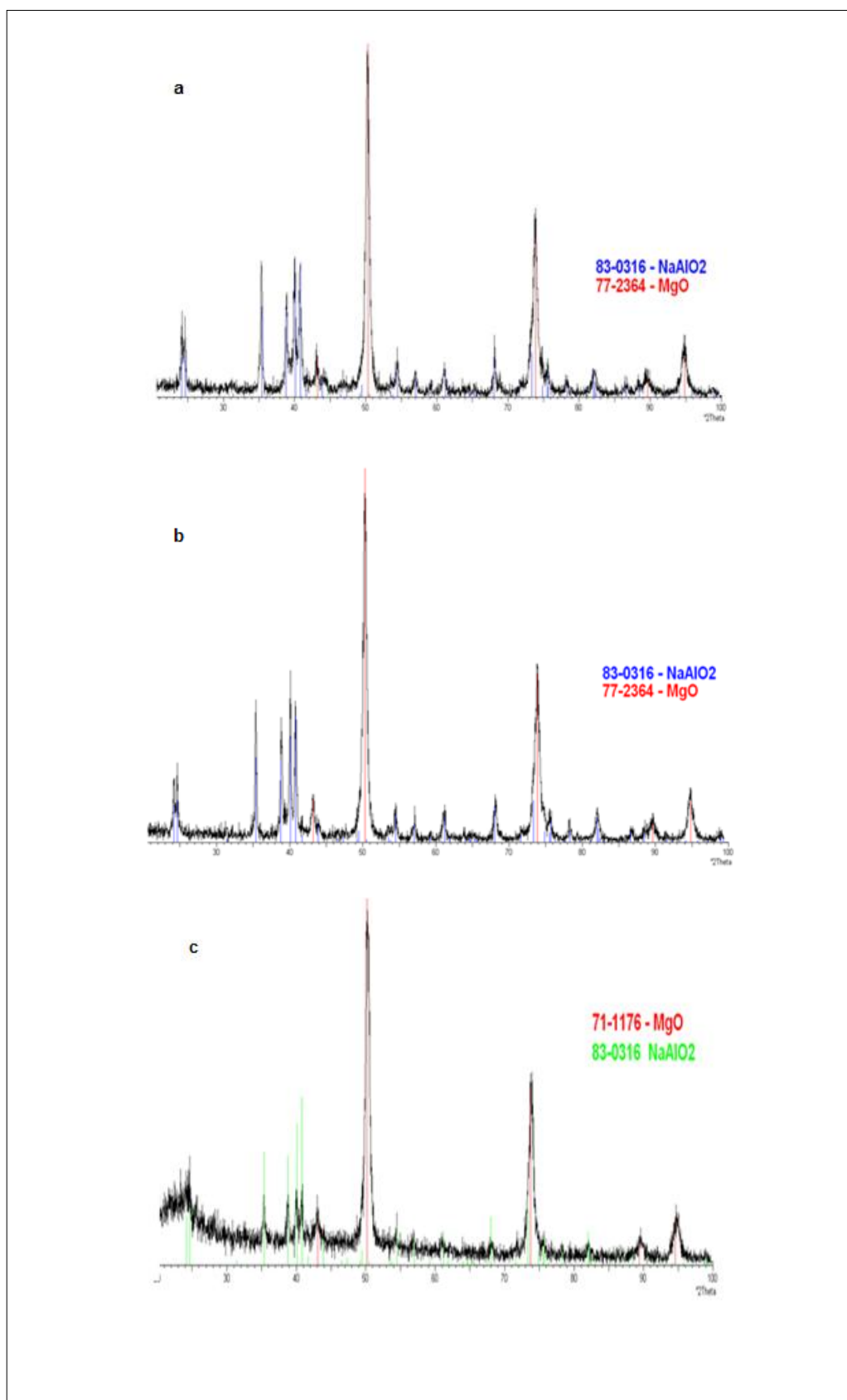
Os resultados obtidos mostram que em todos os difractogramas das amostras analisadas foram identificados compostos de MgO mal cristalizado com estruturas tipo periclase. A amostra fresca HT2A apresenta na sua estrutura linhas características de compostos de sódio sob a forma de nitrato e carbonatos enquanto que, o catalisador HT2B apresenta o sódio sob a forma de aluminato. Estes resultados já eram previstos porque o catalisador HT2B foi submetido a maior temperatura de calcinação, 700 °C, que favorece a formação de aluminato de sódio.

Comparando os difractogramas das amostras do catalisador HT2A, verifica-se que as linhas características de compostos de sódio praticamente desapareceram após o segundo ciclo reaccional (figura 3.11). Pode-se desta forma concluir-se que este catalisador pode ter sido lixiviado durante a reacção originando assim uma contribuição de catálise homogénea. Verificou-se também um aumento de amorfismo no catalisador após o segundo ciclo reaccional devido a existência de “curvas pronunciadas” no difractograma. Este facto deve estar relacionado com o tamanho dos poros do catalisador não serem de grandes dimensões favorecendo assim, reacções à superfície. E como as moléculas do óleo são maiores obstruem os poros diminuindo deste modo a actividade catalítica.

Analisando a figura 3.12 é possível observar que o aluminato de sódio, que é um composto activo, esteve sempre presente ao longo dos vários ciclos reaccionais. Este facto explica o melhor resultado conseguido com este catalisador na reacção de transesterificação. Também é possível de observar “curvas pronunciadas” no difractograma da amostra obtida após o último ciclo reaccional, indicador de perda de cristalinidade do catalisador após sujeito a várias etapas reaccionais.



**Figura 3.11-** Difractogramas de raios X do catalisador HT2A calcinado 507°C. **a)** antes da reacção, **b)** após segundo ciclo reaccional.

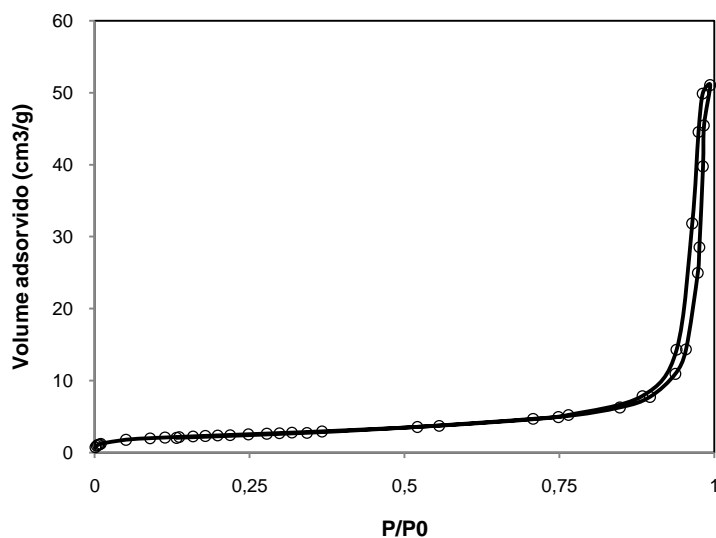


**Figura 3.12-** Difractogramas de raios X da HT2B calcinada a 700 °C antes e após cada ciclo reaccional. **a)** antes da reacção, **b)** após o 1º ciclo reaccional e **c)** após o 2º ciclo reaccional.

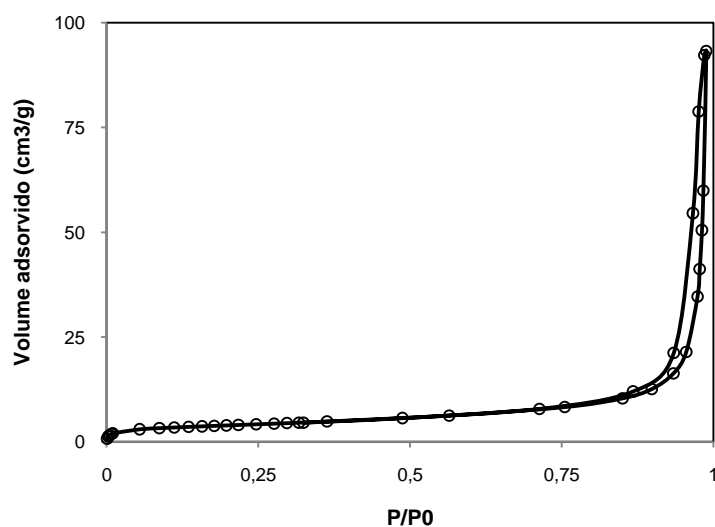
### 3.1.1 Determinação da área específica pelo método BET

Foram determinados, a área superficial específica, o volume específico e o diâmetro médio de poros, das amostras HT2A calcinada a 507 °C e HT2B calcinada a 700 °C.

As isotérmicas de adsorção das amostras analisadas (figuras 3.13 e 3.14) são do tipo IV, indicando a presença de mesoporos. A adsorção na amostra calcinada a 700 °C é superior a amostra calcinada a 507 °C.



**Figura 3.13-** Isotérmicas de adsorção de hidrotalcite HT2A calcinado a 507 °C.



**Figura 3.14-** Isotérmicas de adsorção da hidrotalcite HT2B calcinada a 700°C.

Os resultados apresentados na tabela 3.2, mostram que a área superficial BET é muito baixa em ambos os catalisadores, contrariando os resultados obtidos por vários pesquisadores. Geralmente os HDLs após serem submetidos a uma temperatura de calcinação, a área superficial e o volume dos poros das amostras aumentam significativamente. Pois a decomposição das suas estruturas por descorbaxilação e desidroxilação contribuem para a formação de micro e mesoporos devido à expulsão de água e CO<sub>2</sub> das lamelas dos HDLs.

**Tabela 3.2-** Área específica BET, volume e diâmetro médio de poros

Catalisador	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
HT2A-507	8,3252	1,91	375,59
HT2B-700	13,9116	3,20	414,68

Com este resultado pode-se concluir que a reacção de transesterificação pode ter ocorrido à superfície dos catalisadores. A perda da actividade dos catalisadores pode estar relacionada com este facto pois os poros dos catalisadores podem ser obstruídos pelas moléculas do óleo.

### 3.2 Estudo da actividade catalítica

O estudo do comportamento catalítico de hidrotalcites, no processo de transesterificação de óleos vegetais com metanol, foi investigado neste trabalho experimental.

Além das hidrotalcites, outros catalisadores básicos heterogéneos como o aluminato de zinco e hidrotalcite de Mg-Al preparada com carbonato e hidróxido de amónio, foram também testadas no processo de transesterificação para produzir biodiesel. Entretanto estes não ofereceram resultados satisfatórios da conversão dos óleos em ésteres. Em anexo estão apresentados os resultados obtidos com estes catalisadores bem como os seus métodos de preparação.



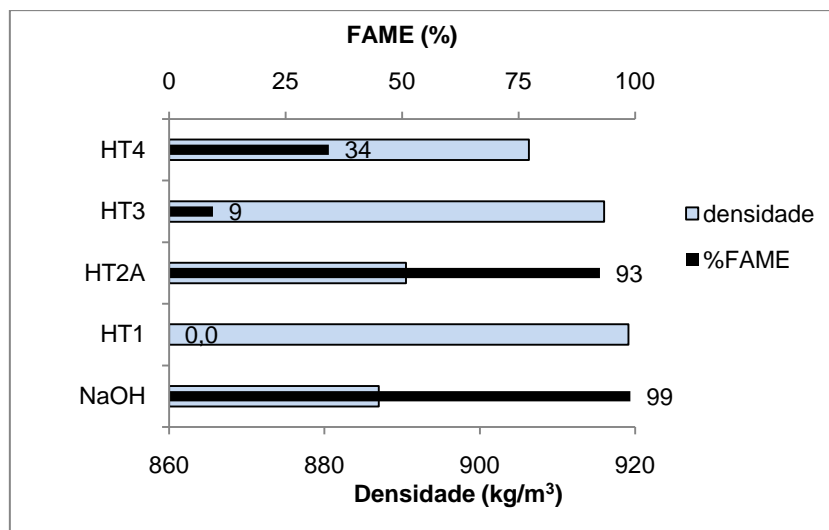
Como já foi referido no capítulo 1, a reacção de transesterificação é afectada por parâmetros como o tipo e a quantidade de catalisador, a razão molar metanol/óleo e a temperatura da reacção. Neste trabalho foram analisados alguns destes parâmetros.

### **3.2.1 Escolha do sistema catalítico**

A escolha do catalisador foi baseada nos resultados obtidos em % de FAME. Dos diferentes catalisadores utilizados, a hidrotalcite de Mg-Al sintetizada com carbonato e hidróxido de sódio revelou ser o melhor catalisador dado que obteve uma conversão em ésteres metílicos muito superior em relação aos outros catalisadores utilizados.

Estudos realizados anteriormente revelaram que as hidrotalcites podem catalisar uma reacção de transesterificação para obter biodiesel, sendo que, em alguns casos, foi utilizada hidrotalcite Mg/Al=2 nas condições reaccionais extremas como elevada temperatura e pressão obtendo-se bons resultados num curto espaço de tempo. Noutros casos utilizaram hidrotalcites de Mg/Al =3 modificadas com Zn, Sn, Ba, Mn, Ce e Ca também obtendo bons resultados com o Ce.

Neste trabalho foram utilizados hidrotalcites não dopadas, com diferentes razões Mg/Al para catalisar a reacção de transesterificação. Realizaram-se várias sínteses nas seguintes condições: massa do catalisador 5% (m/m), razão molar metanol/óleo de 12:1, tempo da reacção de 6h e temperatura da reacção de 65°C. Os catalisadores de hidrotalcite variaram nas razões molares Mg/Al igual a 1, 2, 3 e 4 e foram todos calcinados a 507 °C, (temperatura de calcinação utilizada na maioria dos estudos realizados). Foi também utilizado um resultado de teor em ésteres obtido pelo catalisador homogéneo de solução metanólica de metilato de Sódio para comparação. A figura 3.15 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

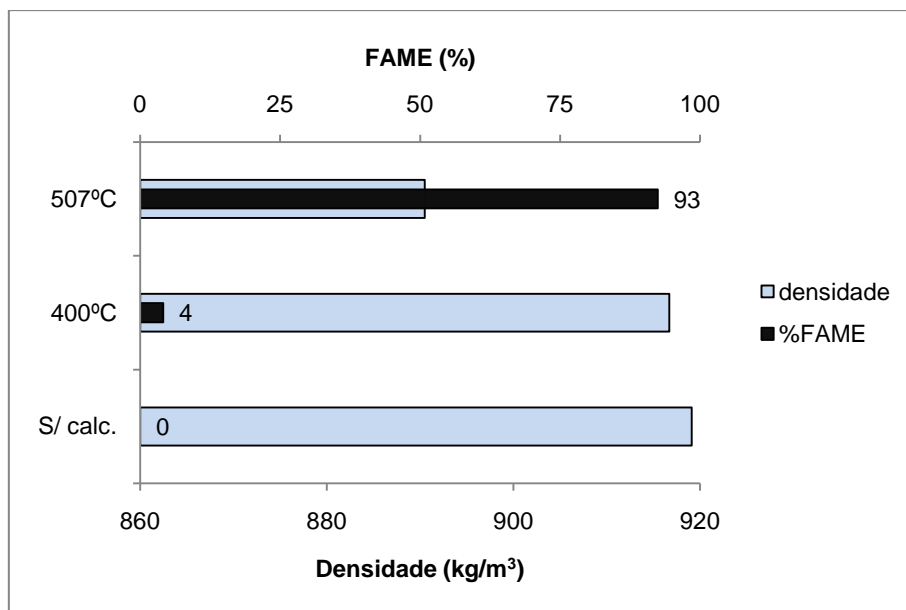


**Figura 3.15** Percentagem de FAME e massa volúmica obtidos para diferentes catalisadores calcinados a 507 °C.

Como é possível verificar na figura 3.15, o melhor resultado foi obtido com o catalisador HT2A, com 93 % de rendimento em éster. Este é o resultado que está mais próximo do obtido com o catalisador homogéneo, 99%. Quanto aos outros catalisadores não foram além dos 34% obtidos com o catalisador HT4 e 9% para o HT3 sendo que com o catalisador HT1 não se obteve qualquer conversão. Por este motivo optou-se por não se realizar mais ensaios com estes catalisadores.

### 3.2.2 Influência da temperatura de calcinação do catalisador

O catalisador utilizado neste estudo foi a hidrotalcite HT2A, calcinada a 400°C e 507°C, durante 5 horas. A massa de catalisador utilizado foi de 5% em relação à massa de óleo de soja neutro e razão molar metanol/óleo de 12:1. De salientar que a amostra calcinada a 900°C ficou praticamente carbonizada não tendo sido possível realizar o correspondente teste catalítico. Também foi realizada uma síntese com o mesmo catalisador mas, sem calcinação como forma de comparação. Os resultados obtidos com diferentes temperaturas de calcinação estão apresentados na figura 3.16.

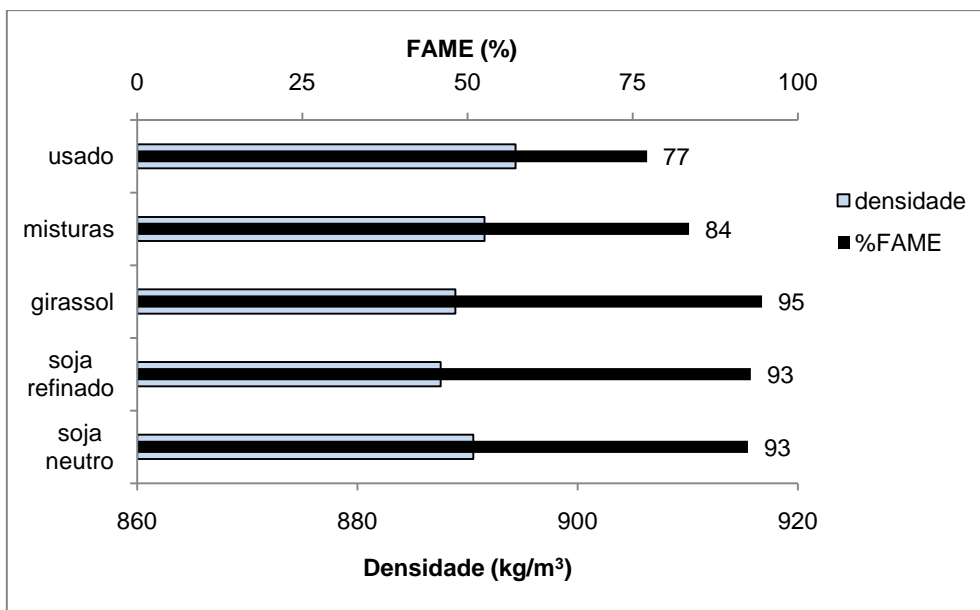


**Figura 3.16** Efeito da variação da temperatura de calcinação da hidrotalcite de MgAl 2:1.

Analisando a figura 3.16, verifica-se que este catalisador é mais activo quando calcinado a 507°C, tendo sido obtido uma conversão de 93% em éster metílico. Quando calcinada a 400°C a conversão é de apenas 4% e na forma não calcinada não apresentou qualquer actividade catalítica.

### 3.2.3 Influência do tipo de matéria-prima

O catalisador HT2A, calcinado a 507 °C foi utilizado nas mesmas condições reaccionais no processo de transesterificação com diferentes tipos de óleos vegetais. Os resultados são apresentados na figura 3.17. os óleos vegetais usados foram: óleo de soja refinado, girassol refinado, mistura de óleos refinados com óleo de soja geneticamente modificado (misturas), soja neutro e óleo usado em frituras caseiro (usado).



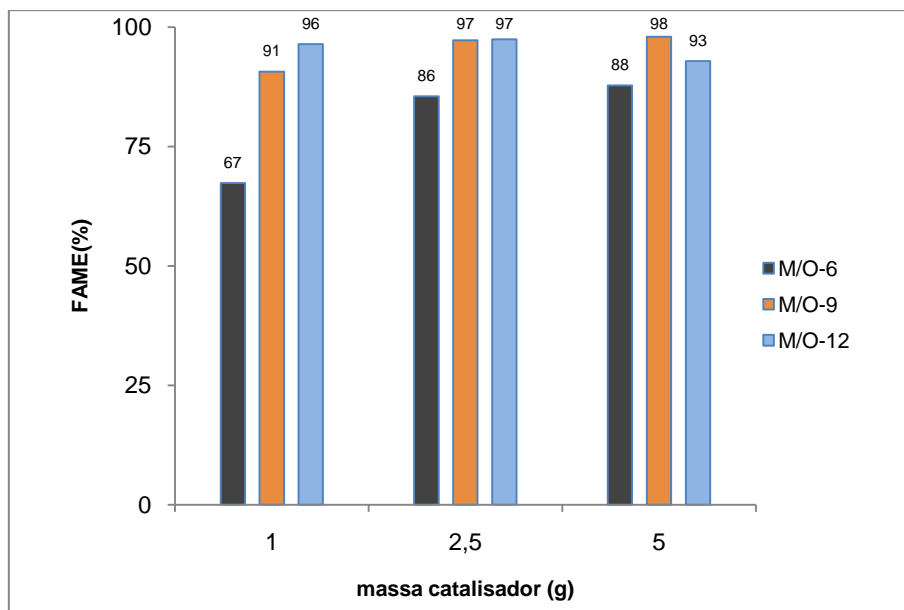
**Figura 3.17-** Influência do tipo de matéria-prima.

Observando a figura 3.17, verifica-se que a conversão dos óleos de girassol, soja refinado e soja cru é muito próxima, sendo que o óleo de girassol teve uma conversão ligeiramente superior (95%). Quanto ao óleo de fritura usado conclui-se que esta HT consegue também transformar matérias-primas mais baratas porque converteu 77% do óleo em éster.

### 3.2.4 Influência da razão molar metanol/óleo e massa de catalisador

Foram realizados várias sínteses para saber qual o efeito da variação da massa do catalisador e da razão metanol/óleo. As massas de catalisador utilizadas foram de 1%, 2.5% e 5% em relação ao óleo e a razão molar metanol:óleo de 6:1, 9:1 e 12:1. Este conjunto de testes catalíticos foi realizado na presença de catalisador de HT2A calcinado a 507°C, temperatura reaccional de 65 °C e tempo reaccional de 4 horas.

Foi realizada uma síntese com razão metanol/óleo 12:1 e massa de catalisador 5 % e verificou-se que em 4h a conversão já se encontrava completa. Como tal, optou-se por estipular o tempo reaccional em 4 horas. A figura 3.18 mostra a influência da variação da razão molar metanol/óleo e a massa do catalisador.



**Figura 3.18** Influência da variação da razão molar metanol e massa do catalisador.

Segundo os resultados obtidos na figura 3.18, um aumento da razão molar metanol/óleo favorece a reacção de transesterificação com mínima quantidade de catalisador, neste caso 1% da massa do óleo, para uma razão molar de 12:1. Quando utilizada uma menor quantidade de metanol há que compensar com um aumento da massa de catalisador mas, neste caso, a mistura reaccional fica mais viscosa aumentando a resistência à transferência de massa no sistema, logo diminuindo a conversão reaccional.

Com uma razão molar de metanol:óleo (M/O) de 6:1, a percentagem em FAME aumenta com o aumento da massa do catalisador enquanto que na razão molar M/O de 12:1 é favorecida com menor quantidade de catalisador visto que, com 5% de massa de catalisador houve um decréscimo na percentagem de FAME. A razão molar M/O de 9:1 apresentou melhores resultados porque converteu 97% em ésteres metílicos, utilizando apenas 2.5 % de massa de catalisador. Verificou-se também que utilizando apenas 1% em massa de catalisador é possível obter um rendimento em éster superior a 90%.

### 3.2.5 Estabilidade do catalisador

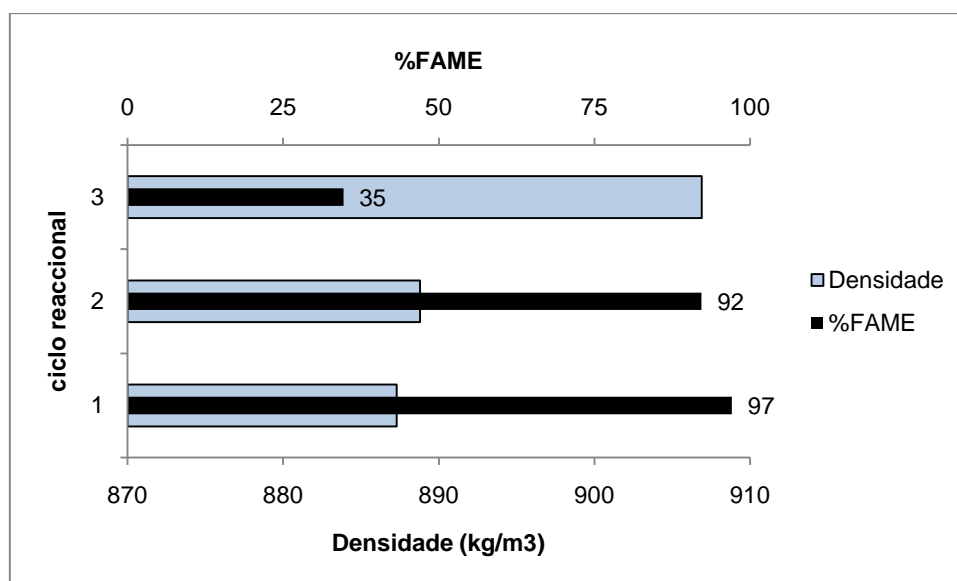
A *estabilidade* do catalisador é determinada pela sua resistência aos diversos processos de desactivação.

Verificou-se que após cada ciclo reaccional há uma perda de massa do catalisador HT2A e a conversão em éster no segundo ciclo reaccional não foi além dos 79%, sendo que não houve qualquer conversão no terceiro ciclo reaccional, conforme mostra a tabela 3.3. A caracterização deste catalisador revelou a existência de compostos de sódio na sua superfície, por isso optou-se por diminuir a quantidade de NaOH utilizada na preparação do catalisador. Assim foi preparado o catalisador HT2B nas mesmas condições que HT2A mas, a massa de NaOH foi reduzida para metade. Este catalisador foi calcinado a 507 °C e 700 °C. O teste catalítico realizado com o catalisador HT2B calcinado a 507 °C não apresentou melhores resultados que os encontrados com o catalisador HT2A, convertendo apenas 86% em éster no 1º ciclo reaccional e no 2º ciclo não houve qualquer conversão. Por essa razão optou-se por aumentar a temperatura de calcinação do catalisador para 700 °C.

**Tabela 3.3-** Perda de massa do catalisador ao longo dos ciclos reaccionais em que massa i cat. é a massa inicial e massa f cat. é a massa final do catalisador respectivamente.

Matéria-prima	Catalisador	Ciclo reaccional	Massa i cat. (g)	Massa f cat.(g)	%FAME
Cru	HT2A	1	5	2,79	93
		2	2,79	1,46	79
		3	1,46	1,54	0
Misturas	HT2B	1	2,5	2,33	97
		2	2,33	1,95	92
		3	1,95	1,41	35

A estabilidade do catalisador foi verificada mediante a reacção de transesterificação com o catalisador HT2B calcinado a 700°C. A reacção decorreu nas seguintes condições: temperatura reaccional de 65 °C, 2,5% de massa do catalisador em relação ao óleo, razão molar M/O de 12 e 4 horas da reacção. Na figura 3.19 apresentam-se os resultados obtidos.



**Figura 3.19-** Estabilidade do catalisador HT2B, calcinado a 700°C,

Através dos resultados obtidos (figura 3.19) verifica-se que este catalisador converteu a matéria-prima em éster até um terceiro ciclo reaccional com 97%, 92% e 35% respectivamente. Como este catalisador foi calcinado a 700 °C houve formação de aluminato que é um composto muito activo pelo que, foi possível obter melhores resultados, em termos de conversão em ésteres metílicos. A sua desactivação pode estar relacionada com a obstrução dos centros activos pelas espécies envolvidas no processo de transesterificação.

### 3.3 Caracterização analítica do biodiesel

Diversas propriedades podem ser utilizadas para descrever a qualidade do biodiesel. A tabela 3.4 apresenta o resumo dos resultados, obtidos na análise dos produtos de transesterificação com diferente tipo de matéria-prima, diferente temperatura de calcinação ( $T_c$ ) dos catalisadores utilizados, HT2A e HT2B. Os parâmetros analisados foram o teor de ésteres metílicos (%FAME), a massa volúmica a 15°C ( $\rho$ ), o índice de lodo (il), a viscosidade cinemática ( $\nu$ ), o índice de acidez (iA) e os metais Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Sódio (Na) e Potássio (K). Por sua vez, a tabela 3.5 apresenta os resultados obtidos na caracterização do biodiesel obtido com diferentes razões molares metanol/óleo (M/O) e massa de catalisador utilizada (m. cat).

**Tabela 3.4** Caracterização do biodiesel obtido com diferentes matérias-primas e com diferentes temperaturas de calcinação dos catalisadores HT2A e HT2B.

T <sub>c</sub> (°C)	Catali- sador	Matéria prima	Ciclo reaccional	% FAME	ρ (kg/m³)	il (g l/100 g)	ν (mm²/s)	IA (mg KOH/kg)	Metais (mg/kg)	
									Mg+Ca	Na+K
0	HT2A	Cru	1	0	919,1	-	-	-	-	-
400		Soja	1	4	916,7	-	-	-	-	-
507		Cru	1	93	890,5	105,1	4,3	0,32	0,2	2,1
			2	79	895,9	108,8	5,7	0,30	0,1	1,5
			3	0	918,0	-	-	-	1,2	0,4
		Soja	1	93	887,6	107,9	4,3	0,13	0,3	0,5
			2	0	917,0	-	-	-	0,3	0,4
		Girassol	1	95	888,9	116,2	4,3	0,17	0,5	0,4
			2	0	919,8	-	-	-	1,1	2,7
		Misturas	1	84	891,5	109,7	4,2	0,16		
			2	48	904,1	-	-	-	-	-
		Usado	1	77	894,4	107,0	4,3	0,16	0,3	0,6
2			0	919,2	-	-	-	0,5	1,2	
700		HT2B	Girassol	1	86	890,7	115,4	4,3	0,11	-
	Misturas		1	97	887,3	108,8	4,3	0,09	0,5	0,4
			2	92	888,8	107,9	4,3	0,11	0,2	0,4
			3	35	906,9	-	-	-	<0,1	0,4

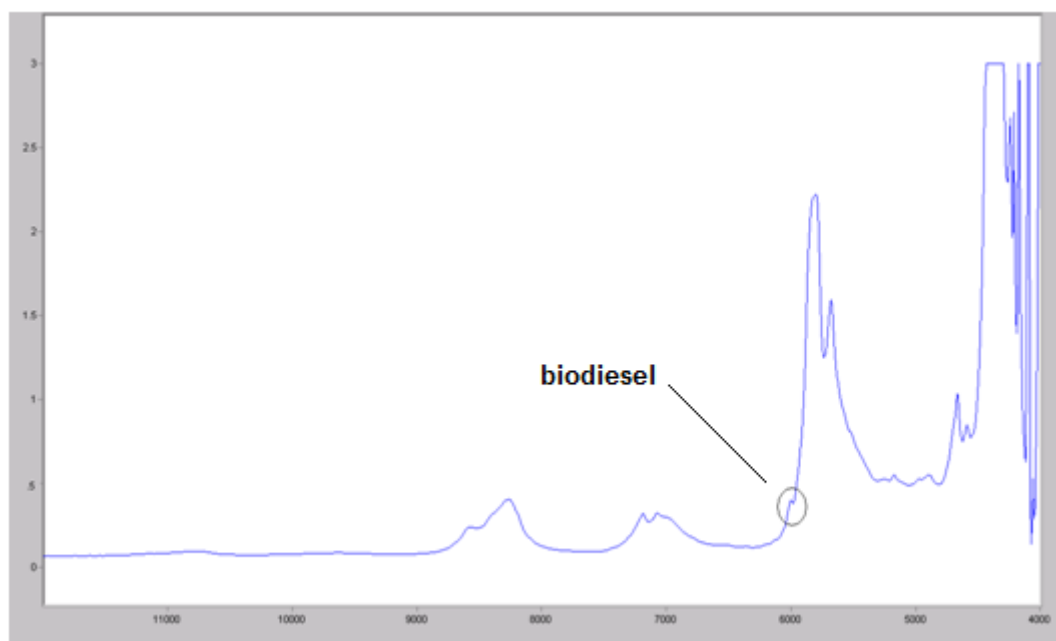
**Tabela 3.5-** Caracterização do biodiesel obtido com diferentes razões molares metanol/óleo e massa de catalisador.

M/O	m cat, (g)	% FAME	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	li (g l/100 g)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> /s)	IA (mg KOH/kg)	Metais (mg/kg)	
							Mg+Ca	Na+K
6	1	67	896,4	105,4	4,5	0,26	<0,1	0,3
	2,5	86	887,4	107,1	4,5	0,37	<0,1	0,4
	5	88	889,1	107,6	4,5	0,31	1,0	7,2
9	1	91	888,0	107,2	4,2	0,16	<0,1	0,5
	2,5	97	886,0	107,7	4	0,08	<0,1	0,2
	5	98	886,0	107,9	4	0,11	<0,1	0,1
12	1	96	886,4	108,4	3,9	0,08	<0,1	1,1
	2,5	97	886,9	108,7	3,9	0,10	0,5	0,9
	5	93	887,6	109,9	4,2	0,13	0,8	0,5

### 3.3.1 Rendimento em éster

O rendimento da reacção, como já foi referido, foi obtido por espectroscopia NIR. Na figura 3.20 apresenta-se o espectro de uma das amostras analisadas onde é visível a banda característica do éster.





**Figura 3.20-** Espectro NIR do biodiesel obtido com o catalisador Hidrotalcite Mg/Al=2 calcinado a 507 °C com óleo de soja refinado.

Dos resultados obtidos, nas tabelas 3.2 e 3.3, é possível verificar que o biodiesel foi obtido nos primeiros ciclos reacionais em todas as condições estudadas, com uma percentagem máxima de conversão de 98 % utilizando 5 % da massa de catalisador HT2A e razão molar metanol/óleo de soja refinado igual a 9, resultado este que está dentro dos limites estabelecido pela Norma EN 14214 (> 96,5 %). Já nos segundos ciclos reacionais não se pode dizer o mesmo porque o catalisador utilizado pode ter tido uma contribuição de catálise homogénea pelo que não foi possível ir além de um 2º andar com um rendimento de 79 % usando uma razão molar metanol/óleo de soja neutro igual a 12 e com 5 % de massa de catalisador em relação à massa de óleo utilizada durante 6 horas.

De referir que não foram realizados os segundos ciclos reacionais a quando da optimização das condições operatórias.

A utilização de um novo catalisador sintetizado com metade da massa de NaOH e por conseguinte, com menor pH, revelou ser o melhor catalisador quando foi calcinado à temperatura de 700 °C, visto que foi reutilizado até 3 ciclos reacionais obtendo-se conversões em éster de 97 %, 92% e 34% respectivamente no 1º, 2º e 3º ciclo reacionais.

### **3.3.2 Massa volúmica a 15 °C**

A massa volúmica a 15 °C foi uma outra propriedade determinada pela espectroscopia NIR. As amostras convertidas em biodiesel, cujos rendimentos em éster estão dentro dos limites estabelecidos pela norma EN 14214, obtiveram resultados da massa volúmica dentro do limite especificado pela referida norma, 0.86-0.90 g/cm<sup>3</sup>.

### **3.3.3 Índice de iodo**

O índice de iodo é a propriedade que está relacionada com o total de insaturações presentes no biodiesel. Esta propriedade pode demonstrar a estabilidade à oxidação, uma vez que também depende do grau de insaturação. Uma limitação de ácidos insaturados pode ser necessária, devido ao facto do seu aquecimento resultar na polimerização dos glicéridos, podendo levar à formação de depósitos ou à deterioração do óleo lubrificante. Este efeito aumenta com o número de duplas ligações na cadeia do éster de ácido gordo. A norma Europeia, EN 14214, estabelece um limite máximo para o índice de iodo de 120 g I<sub>2</sub>/100 g de amostra. Analisando as tabelas 3.4 e 3.5, verifica-se que os resultados das amostras analisadas estão todos dentro do limite especificado.

### **3.3.4 Índice de acidez**

Biodiesel com alto índice de acidez pode levar à formação de depósitos e corrosão no motor. Os valores do índice de acidez das amostras analisadas estão abaixo do valor máximo especificado pela Norma Europeia EN 14214 (0,5 mg KOH/g).

### **3.3.5 Metais sódio + potássio e magnésio + cálcio**

Os metais analisados também revelaram óptimos resultados para a maioria das amostras com excepção do éster obtido na transesterificação com 5% de catalisador HT2A e razão molar metanol/óleo de 6:1. Esta amostra apresentava-se turva e como foi utilizada uma grande quantidade de catalisador para uma pequena quantidade de

metanol o produto obtido pode ter sido afectado pela lixiviação do catalisador visto que este resultado foi obtido na análise do sódio. Teores destes metais em quantidades consideráveis podem provocar danos nos motores e entupimento dos injectores.

### **3.3.6 Viscosidade cinemática**

A viscosidade é uma importante propriedade dos combustíveis para motores, visto que influencia o comportamento do combustível no sistema de injeção. Esta propriedade caracteriza a resistência do líquido ao escoamento e varia inversamente com a temperatura do fluido. O controlo da viscosidade preserva a sua característica lubrificante nos motores bem como um funcionamento adequado no sistema de injeção e bombas do combustível.

Valores de viscosidade abaixo do limite mínimo ( $3,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) podem degradar as partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, provocar perdas na bomba de combustível e danos no pistão. Valores superiores ao limite máximo ( $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) diminuem a eficiência do sistema de injeção de combustível, provocam um trabalho forçado da bomba e proporcionam uma atomização inadequada do combustível com consequente combustão incompleta, aumentando a emissão de fumos tóxicos e de partículas (Heyhood, 1988).

Neste trabalho os resultados obtidos para a viscosidade cinemática estão na gama dos estabelecidos pela norma.

## 4 Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

A produção de biodiesel através de transesterificação de óleos vegetais tem sido bastante considerada como uma boa alternativa para substituir os combustíveis derivados de petróleo, nomeadamente o diesel. Actualmente, a maioria da produção de biodiesel é realizada recorrendo a catálise homogénea, processo descontínuo, onde a remoção do catalisador é muito difícil. Para minimizar esses problemas vários estudos têm sido realizados para encontrar um bom catalisador, capaz de catalisar a reacção de transesterificação, de preferência, em elaboração contínua. A utilização de catalisadores heterogéneos, maioritariamente com carácter básico, tem sido proposta pela maioria dos investigadores. Neste contexto foram preparados, neste estudo, hidrotalcite de  $\text{Mg-Al-CO}_3$ , um catalisador com carácter básico, para catalisar a reacção de transesterificação.

A actividade catalítica dos vários catalisadores sintetizados foi avaliada mediante a metanólise de óleos vegetais com diferentes condições reaccionais. A análise dos resultados obtidos revelou que os catalisadores HT2A e HT2B, quando calcinados a 507 °C e 700 °C respectivamente, apresentaram melhores resultados na reacção de transesterificação dos óleos vegetais. A caracterização destes catalisadores revelou que ambos apresentam nas suas estruturas o óxido de magnésio quando foram calcinados. No catalisador HT2B foram também identificadas linhas de difracção respeitantes do composto aluminato de sódio. A análise por SEM mostrou que os catalisadores calcinados são formados por agregados de partículas irregulares e sem uma forma bem definida. A área específica BET dos catalisadores foi muito baixa, levando a concluir que a reacção ocorreu à superfície dos catalisadores.

Contudo a hidrotalcite HT2A não foi capaz de catalisar a reacção de transesterificação em mais do que um ciclo reaccional. A caracterização deste catalisador por DRX, mostrou que este apresenta compostos de sódio na sua estrutura, os quais devem ter contribuído para que a reacção tivesse ocorrido no primeiro ciclo reaccional. No entanto, o difractograma do mesmo catalisador, após o 2º ciclo reaccional, não identificou os referidos compostos de sódio. Conclui-se deste modo que, este catalisador pode ter sido lixiviado durante a reacção pois, como se pode observar na tabela 3.1, a massa de catalisador utilizado foi diminuindo ao longo dos ciclos reaccionais.

A reacção catalisada com HT2B, calcinado a 700 °C obteve um rendimento em éster de 97% no primeiro ciclo reaccional, 92% no segundo ciclo e 34% no terceiro ciclo

reaccional, utilizando apenas 2,5 % de catalisador, uma razão molar metanol/óleo de soja a 65 °C durante 4 horas. Como este catalisador foi submetido a uma temperatura de calcinação mais elevada, foi possível a formação do aluminato de sódio que é um composto muito activo. A desactivação deste catalisador pode estar relacionada à obstrução dos seus poros pelas moléculas do óleo pois, a área superficial do catalisador determinado pelo método BET foi muito baixa.

Quanto à caracterização do biodiesel, os parâmetros analisados (tabelas 3.4 e 3.5) apresentaram resultados na gama estabelecida pela Norma EN 14214.

Em relação à utilização destas hidrotalcites para catalisar a reacção de transesterificação, os resultados obtidos não parecem ser muito promissores nas condições estudadas. Contudo a viabilidade das hidrotalcites apresenta muitos parâmetros que ainda podem ser explorados no futuro. Assim deverá dar-se continuidade ao estudo destes materiais e procurar ainda novos catalisadores heterogéneos de forma a catalisar a reacção de transesterificação para obtenção de biodiesel.

## Referências bibliográficas

- Adams C., Peters, J F; Rand, R J; Schroer, B J and Ziemke, M C, (1983). Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: Endurance tests. The Journal of American Oil Chemists' Society. 60: 1574-1579.
- Agarwal, A.K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science. 33: 233–271.
- Agarwal, A.K. e Das, L.M. (2001). Biodiesel Development and Characterization for Use as a Fuel in Compression Ignition Engines. J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME.123: 440-448.
- Akoh, C.C. e Min, D.B. (2008). *Food lipids: Chemistry, nutrition and biotechnology*. ESNB-13:978-1-4200-4663-2 3rd ed.
- Albuquerque M.C.G., Jimenez-Urbistondo, I., Santamaria-Gonzales, J., Merida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodriguez-Castellon, E., Jimenez-Lopez, A., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr., C.L., Maireless-Torres, P., (2008). CaO supported on mesoporous silicas as base catalysts for transesterification reactions. Applied Catalysis A: General 334: 35–43.
- Balat M. e Balat H. (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. Energy Conversion and Management. 49: 2727–2741.
- Balat, M. (2006). Sustainable transportation fuels from biomass materials, Energy, Education, Science and Technology. 17: 83-103.
- Baptista P.C. (2007). Utilização de NIR e MIR na caracterização analítica de biodiesel. Tese de mestrado em química. Instituto Superior Técnico. Lisboa
- Barakos, N., Pasias, S. e Papayannakos N., (2008). Transesterification of Triglycerides in High and Low Quality Oil Feeds Over an HT2 Hydrotalcite Catalyst. Bioresource Technology, 99: 5037–5042.
- Bastiani, R., Zonno, I. V., Santos, I. A. V., Henriques, C. A. e Monteiro, J. L. F., (2004). Influence Of Thermal Treatments On The Basic And Catalytic Properties of Mg,Al-Mixed Oxides Derived From Hydrotalcites. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 21: 193-202.
- Bernardo, J., (2010). Catalisadores Heterogêneos Básicos para Produção de Biodiesel. Tese de mestrado em Engenharia Química, ISEL, Lisboa.
- Billaud, F., Dominguez,V., Broutin, C., Busson, (1995). Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. Journal of American Oil Chemists' Society. 72: 1149-1154,1995.
- Canakci, M. e Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Trans. ASAE. 44: 1429-1436.
- Cantrel, D.G. *et al.*, (2005). Structure-reactivity Correlations in Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Biodiesel Synthesis. Applied Catalysis A: General. 287: 183-190.
- Cavani, F., Triffiró, F., e Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catalysis Today.11: 173-301.

Charles, N. Satterfield, (1991) *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2<sup>o</sup> Edition, McGraw-Hill.

Corma A., Garcia, H. (2003). Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 103: 4307-4366.

Crepaldi, E.L. e Valim, J.B. (1998). Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21: 300-311.

Demirbas A (2005). Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*. 31: 466–487.

Demirbas A. (2007-a). Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*. 35: 4661–4670.

Demirbas, A. (2007-b). Recent Developments in Biodiesel Fuels. *International Journal of Green Energy*. 4: 15-26.

Demirbas A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. 50: 14–34.

Devanesan M.G., Viruthagiri T. e Sugumar N. (2007). Transesterification of jatropha oil using immobilized pseudomonas fluorescens. *Afr J Biotechnol*. 6: 2497–2501.

DGEG, Energias renováveis, consultado em 15-09-2009 no site [www.dgge.pt](http://www.dgge.pt)

Di Serio, *et al.*, (2008). Heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Energy Fuels*. 22: 207–217.

Di Serio, M. *et al.*, (2007). Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*. 320: 1–7.

Draft Technical Report, A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, October 2002.

Economia & Energia, Ano VIII -No 47: Dezembro 2004 - Janeiro 2005 ISSN 1518-2932.

Ertekin S., *et al.*, (1996). Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production. *Energy & Fuel*. 10: 890-895.

Ertl, G., Knözinger H. e Weitkamp J. (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; volume 2; WILEY-VCH.

Eugena Li, Zhi Ping Xu e Victor R. (2009). MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel. *Applied Catalysis B: Environmental* 88: 42-49.

Europa, Síntese da legislação da União Europeia, Protocolo de Quioto relativo às alterações climáticas. Consultado em 01-12-2009.

Felizardo P., Correia. J.M.N., Raposo I., Mendes J.F., Berkemeier, R. e Bordado, J.M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*. 26: 487–494.

Felizardo, P., *Relatório de estágio - Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*. 2003.

Figueiredo, J.L. e Ramôa F.R. (1989). *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian.

Fillères, R., *et al.* (1995). Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono, di and triglycerides and glycerol by high-performance size exclusion chromatography. *Journal of American Oil Chemists' Society*. 72: n°.4.

Folha de opinião, Apetro, nº 43- Setembro de 2007.

Formo M. W. (1954). Ester reactions of fatty materials, *The Journal of American Oil Chemists' Society*, vol 31.

Freedman B, Pryde E.H. e Mounts T.L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCS*. 61: 1638–1643.

Furuta, S., Matsushashi, H. e Arata, K. (2006). Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy*. 30: 870–873.

Gerpen, J. Van *et al.*, (2004). Biodiesel Analytical Methods, National Renewable Energy Laboratory. NREL/SR-510-36240.

Gomez, L.D., Clare, G.S. e McQueen-Mason, J. (2008). Sustainable liquid biofuels from biomass: the writing's on the walls. *New Phytol*. 178: 473-485.

Granados, M.L., *et al.*, (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 73: 317–326.

Hameed, B.H. *et al.* (2009). Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. *Fuel Processing Technology* 90: 606-610.

HE, H., Wang, T. e Zhu, S. (2007). Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel*, 86: 442-447.

Jitputti, J. *et al.*, (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal*. 116: 61–66.

Kalnes, T., Marker, T. e Shonnard, D.R. (2007) Green diesel: a second generation biofuel, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5: A48.

Khan, A.I., D. O'Hare, J. Mater Aamir I. Khan e Dermot O'Hare (2002). Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Chem*. 12: 3191-3198.

Kim, H.J. *et al.* (2004). B.-S. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*. 93–95: 315–320.

Knothe, G. (2001). Analytical Methods Used in The Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel; *American Society of Agricultural Engineers*; 43: 193-200.

Kusdiana D, Saka S. (2004). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Biores Technol*. 91: 289–95.

Liu, X., *et al.*, (2007). Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*. 8: 1107–1111.

Lotero, E. *et al.*, (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44: 5353–5363.



- M. Zabeti *et al.*, (2009). Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production, Fuel Processing Technology. 90: 770–777.
- Ma Fangrui, Clements L.D e Hanna M.A. (1998). Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. In. Eng. Chem. Res., 3768-3771.
- Ma, apud Fangrui e Hanna M. A. (1999). Biodiesel production: a review. Bioresource Technology. 70: (1999), 1-15.
- Ma, F. e Hanna M.A. (1999) Biodiesel production: a review. Bioresource Technology. 70: 1-15.
- Meher, L.C. *et al.*, (2006). Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 10: 248–268
- Milne, T.A., Evans, R.J. e Nagle, N. (1990) Catalytic Conversion of Microalgae and Vegetable Oils to Premium Gasoline, with Shape-Selective Zeolites. Biomass, 21: 219–232.
- Miyata, S. (1980). Physicochemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition, Clays and Clay Minerals, 28: 50-56.
- Miyata, S. (1983). Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, Clays and Clay Minerals, 31: 305-311.
- Newman, S.P. e Jones, W. (1998). Synthesis, Characterization and Applications of Layered Double Hydroxides Containing Organic Guests. New Journal of Chemistry, 22: 105-115.
- OE (2007), Biodiesel and Sustainable Development. Ingenium, II nd Series 99,53.
- Peterson, C.L., Feldman, M., Korus, R. e Auld, D.L. (1991). Batch type transesterification process for winter rape oil. Applied Engineering in Agriculture, 7: 711–716.
- Puna J., J.F. Gomes J. e Bordado J. (2008). Desenvolvimento de Novos Catalisadores para a Produção de Biodiesel, Química 110, 41-44.
- Puna, J. (2008). Biodiesel: Situação actual e desenvolvimento de novos processos. Trabalho apresentado no âmbito da disciplina de Seminário do programa Doutoral em Engenharia Química. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Reichle, W. T. (1986). Solid State Ionics. 22: 135.
- Reichle, W. T., Kang, S. Y. e Everhardt, D. S. (1986). The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. Journal of Catalysis, 101: 352-359.
- Rouquerol, J., *et al.*, (1994). Recommendation for the characterization of porous solids. Pure and Applied Chemistry, 66: 1739-1758.
- Rout P.K., *et al.* (2009). Supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of bio-oil produced from mixed Biomass of wheat and wood sawdust. Energy Fuels. 23: 6181-6188.
- Miertus, S. *et al.*, (2009). Catalytic Applications in Biodiesel Production. ChemSusChem 2: 278-300
- Sinha, S. *et al.*, (2008). Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. Energy Conversion and Management 49: 1248-1257.

- Saka, S. e Kusdiana D.(2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*. 80: 225-231.
- Santos A.F.X.G. (2007). Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel, Metanólise do Óleo de Soja sobre Hidrotalcites de Magnésio e Alumínio Modificadas. Tese de mestrado em engenharia química, IST, Lisboa.
- Scholl, K.W., Sorenson, S.C. (1983). Combustion of soyabean oil methyl ester in a direct injection diesel engine. SAE. paper nº 930934.
- Schuchardt, U.L.F. Matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel por catálise ácida. II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, 2006
- Schwab M.L., *et al.* (1988). Diesel Fuel from thermal decomposition of soybean oil. *The Journal of American Oil Chemists' Society*. 65: 1781-1786.
- Siesler, H. *et al.* (2002). Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications, Wiley-VCH.
- Vaccari, A. (1998). "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catalysis Today*. 41: 53-71.
- Vicente G., Martínez M., Aracil J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparasion of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*. 92: 297-305.
- Vyas, A.P. *et al.* (2009). Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  solid catalyst. *Fuel*. 88: 625-628.
- Wang, L. e Yang, J. (2007). Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel*, 86: 328–333.
- Weidemann, L.H. (1981). Degumming, refining and bleaching soybean oil. *JAACS*. 58: 159–165.
- Xie, W. e Huang, X. (2006). Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*. 107: 53–59.
- Xie, W. e Yang, Z. (2007). Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification. *Catalysis Letters*. 117: 159–165.
- Xingcai Lu, Junjun Ma, Libin Ji and Zhen Huang, *Fuel* Press, Corrected Proof, (2007).
- Yu. Murzin D. *et al.*, (2009). Transforming Triglycerides and Fatty Acids in to Biofuels. *ChemSusChem*. 2: 1109-1119.
- Zeng, H.-y *et al.*, (2009). Characterization of the Lipase Immobilized on Mg–Al Hydrotalcite For Biodiesel. *Process Biochem*. 44: 791-798.
- Zhang W. *et al.* (2004). Synthesis and characterization of bifunctionalized ordered mesoporous materials. *Adv Funct Mater*. 14: 544.

#### Site consultado

[http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/tackling\\_climate\\_change/l28060\\_pt.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/l28060_pt.htm)



## ANEXO

### 1. Outros catalisadores utilizados

A tabela A.1 apresenta os resultados obtidos com alguns dos catalisadores experimentados neste trabalho.

**Tabela A.1.1** Resultados obtidos em % FAME e massa volúmica com diferentes tipos de catalisadores calcinados a diferentes temperaturas  $T_c$ .

Catalisador		Tc (°C)	% FAME	Massa volúmica (kg/m <sup>3</sup> )
Aluminato de zinco	A <sup>1</sup>	700	8	917
		800	11	916,2
	B <sup>2</sup>	700	2	918,3
		800	8	918,5
Hidrotalcite		507	0	920,2

<sup>1</sup> Aluminato de zinco preparada nas proporções estequiométricas.

<sup>2</sup> Aluminato de zinco preparado com 20% excesso de nitrato de zinco.

#### 1.1. Preparação do catalisador aluminato de zinco

O catalisador aluminato de zinco foi preparado a partir de duas soluções aquosas: aluminato de sódio e nitrato de zinco cujo as quantidades estão apresentados na tabela A.2.

**Tabela A.1.2-** Quantidades dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores A (nas proporções estequiométricas) e B ( com um excesso de 20% de nitrato de zinco).

Catalisador	Massa (g)		Volume (ml)
	Nitrato de zinco	Aluminato de sódio	
A	36,18	31,3	1000
B	43,41	31,3	1000

Iniciou-se através da adição lenta da solução de aluminato de sódio à solução de nitrato de zinco sob forte agitação mecânica a uma temperatura de 65 °C. Durante a adição observou-se a formação de pequenos flocos brancos que foram aglomerando até se formar um gel branco difícil de filtrar. A filtração, a vácuo, demorou aproximadamente 6 horas.

O gel formado foi filtrado sob vácuo e lavado com água desionizada. O sólido formado, ainda um pouco gelificado, foi colocado na estufa a 85 °C durante 3 dias. Após a

secagem observou-se a formação de um sólido duro que foi triturado com ajuda de um almofariz.

O catalisador obtido foi calcinado na mufla durante 3 horas a 700 °C e 800 °C cuja rampa de aquecimento da temperatura programada para 5 °C/min. O catalisador calcinado foi posteriormente guardado num excicador.

### **1.2. Preparação da hidrotalcite com carbonato de amónio como agente de precipitação**

Foi escolhido o procedimento experimental descrito por Cantrell *et al.*, (2005), dada a simplicidade na preparação e disponibilidade de informação.

As hidrotalcites foram sintetizadas a partir de duas soluções aquosas. A primeira solução continha nitrato de magnésio hexahidratado (SIGMA-ALDRICH, 97% mínimo) e nitrato de alumínio nonahidratado (SIGMA-ALDRICH, ≥ 98% pureza) com razão molar Mg/Al = 3 e a segunda solução com carbonato de amónio.

100 mL da primeira solução (0,113 mol nitrato de magnésio hexahidratado e 0,038 mol de nitrato de alumínio nonahidratado) foram adicionados sob forte agitação mecânica a 50 ml de água desionizada a 65 °C. Em seguida foi adicionada lentamente, sobre a primeira solução, 100 ml de uma solução aquosa de carbonato de amónio com 0,2 moles. Verificou-se a formação de pequenos flocos brancos que foram aglomerando com o aumento da quantidade do agente de precipitação adicionado.

Após a adição o pH da mistura foi monitorizado com a adição de hidróxido de amónio para um pH de 8. A mistura continuou sob forte agitação mecânica durante 3 h a 65 °C. Posteriormente foi filtrada e seca na estufa a 105 °C durante 24 horas.

O sólido obtido apresentava uma estrutura plastificada de difícil trituração que foi desfeita manualmente em pequenos grânulos, tendo de seguida sido calcinado na mufla a 507 °C durante 5 horas.

## **2. Trabalhos publicados**

Comunicação apresentada na First International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, 2010

## New materials for biodiesel production: the use of MgAl hidrotalcites solid catalysts

J. Gomes,<sup>1</sup> J. Puna,<sup>1</sup> L. Gonçalves

Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Dep. Chemical Engineering, R. Cons. Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal; fax: +351 21 8317267, e-mail: jgomes@deq.isel.ipl.pt;

<sup>1</sup> Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Dep. Chemical Engineering, R. Cons. Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa, Portugal; fax: +351 21 8317267, e-mail: jpuna@deq.isel.ipl.pt.

This paper describes preliminary experimental work done by the authors towards the development of new metallic heterogeneous catalysts that are intended to be used in the transesterification reaction of triglycerides. This reaction process is currently of considerable interest in the production of biodiesel. Biodiesel is a biofuel and, it's characterized by a mixture of mono-alkyl esters of fatty acids. It's currently manufactured by transesterification of triglycerides with, mainly, methanol, using NaOH, KOH or Sodium Methylate as liquid base catalyst. However, there are several drawbacks related with the use of these catalysts. For instance, they have to be neutralized after the end of the reaction, typically using HCl, thus producing salt streams. Moreover, due to the presence of free fatty acids it reacts to form soaps as unwanted by-products, hence requiring more expensive separation processes.

The key benefit of using solid acid or basic catalysts is that no polluting by-products are formed and the catalysts do not have to be removed since they do not mix with the biodiesel product. In addition to lower separation costs, less maintenance is needed as these catalysts are not corrosive.

This work, reports preliminary studies and experimental work done so far in this field, using new solid basic catalysts: Double oxides of Mg and Al, produced by the calcination at high temperature of MgAl lamellar structures, the hidrotalcites. A brief introduction of its characterization, utilisation and synthesis of these catalysts, experimental conditions, experimental results and respective conclusions are described, here, with specific detail. The oil treatment procedure, the biodiesel production and purification processes and, their respective morphological and textural characterizations are also described, with appropriate tables and figures, using, for instance, SEM, X-Ray Diffraction and Middle Infra-Red Spectroscopy (MIR). By another hand, the biodiesel samples produced are analysed by Near Infra-Red Spectroscopy (NIR) and it was performed determinations in methyl esters yield and density at 15°C.

### References:

- [1] Meher *et. al.* (2006) *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 10, 248-268.
- [2] Marchetti *et. al.* (2007) *Possible methods for biodiesel production*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 11, 1300-1311.
- [3] Demirbas *et. al.* (2007) *progress and recent trends in biofuels*, Progress in energy and combustion science, 33, 1-18.
- [4] Serio *et. al.* (2008) *Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production*, Energy & Fuels, 22, 207-217.
- [5] Stoeglehner *et. al.* (2009) *How sustainable are biofuels? Answers and further questions arising from an ecological footprint perspective*, Bioresource Technology, article in press.
- [6] Murugesan *et. al.* (2009) *Production and analysis of biodiesel from non-edible oils – a review*, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 13, 825-834.

- [7] Helwani *et. al.* (2008) *Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review*, Fuel Processing Technology, article in press.
- [8] Gomes, J.F., Puna, J., Bordado, J.C., Correia, J.N. (2008) *Development of heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 95(2), 273-279.

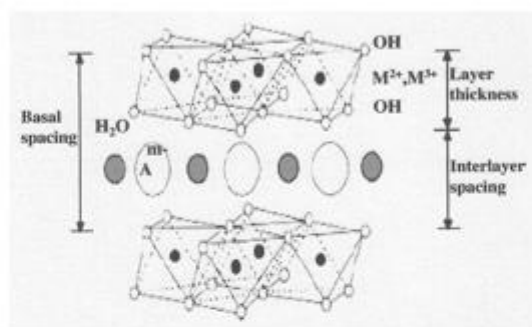


Figure 1. Hydrotalcite lamellar structure before calcination.